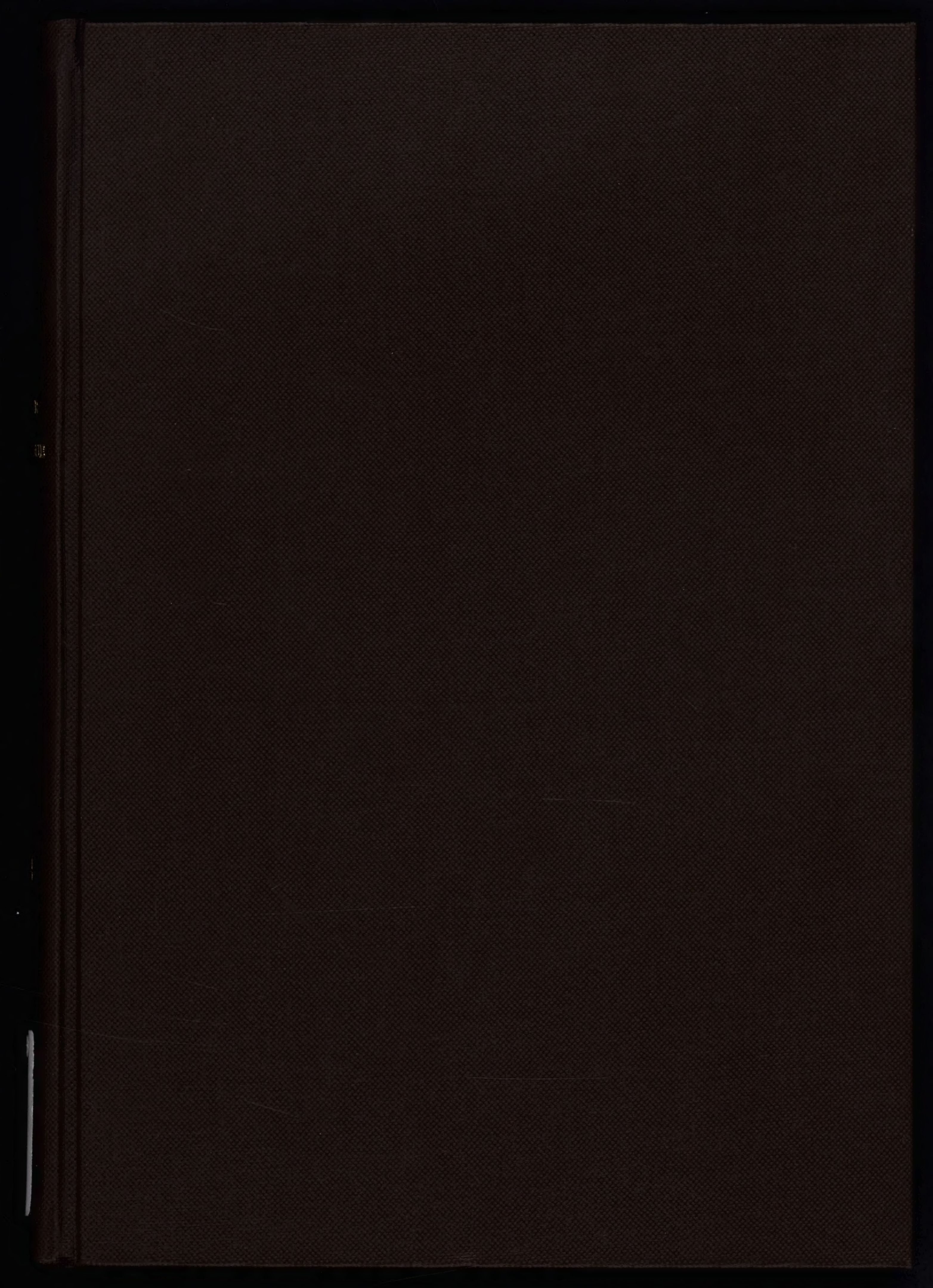


LE

MONITEUR SCIENTIFIQUE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVIII[e]. — I[re] PARTIE

SOIXANTIÈME VOLUME DE LA COLLECTION

QUARANTE-HUITIÈME ANNÉE

60
1904

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Scientifique et Littéraire, BUSSIÈRE

LE

MONITEUR SCIENTIFIQUE

Du Docteur QUESNEVILLE

JOURNAL

DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

Comptes rendus des Académies et Sociétés savantes et Revues des progrès accomplis dans les Sciences physiques, chimiques et naturelles.

DIRECTEUR

G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE

Professeur agrégé à l'École de Pharmacie

TOME SOIXANTIÈME DE LA COLLECTION

FORMANT

L'ANNÉE 1904

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVIIIe. — Ire PARTIE

PARIS

CHEZ M. LE Dr G. QUESNEVILLE

12, RUE DE BUCI, 12

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-HUITIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVIII[e] — I[re] PARTIE

Livraison 745 | **JANVIER** | **Année 1904**

UNE LÉGENDE.
NOUVELLE CONTRIBUTION A L'HISTOIRE DE LA SYNTHÈSE DE L'ALCOOL

A PROPOS D'UNE REVENDICATION DE M. MARCELIN BERTHELOT

Par **M. Laurent Naudin.**

..... La question est intéressante pour l'histoire des sciences.....
M. Berthelot, *C.R.*, CXXXVIII, 862 (1899).

I

Dans notre précédent article nous établissions, preuves en mains, que M. Marcelin Berthelot, écrivait l'histoire des questions scientifiques où il avait été mêlé en s'attribuant le mérite de découvertes qu'il avait « empruntées » au domaine d'autrui ([1]).

Depuis quelque temps des craquements significatifs se font entendre dans l'œuvre discutée de ce chimiste.

« . . . Des murmures sortent de la foule des physiciens et des chimistes français, qu'un reste « de crainte superstitieuse empêche d'élever la voix. » ([2])

Au Moniteur Scientifique, la crainte superstitieuse n'existe pas; élevons donc assez haut la voix pour qu'on nous entende et appelons les choses par leur nom.

Que voyons-nous ?

Un chimiste connu par l'âpreté de ses revendications :

1° Omettre dans ses publications le nom d'auteurs dont il accapare le travail, malgré leurs vives protestations ([3]);

2° Démarquer, torturer les textes qui le gênent dans ses mouvements tournants, comme Pasteur le lui reprocha avec véhémence ([4]);

3° Fausser l'esprit de ses premières notes lorsque celles-ci ne cadrent plus avec les expériences des autres ([5]);

4° Publier des résultats entachés d'erreurs, puis, sans hésitation, s'emparer adroitement des découvertes faites par des savants qui, eux, ne font pas d'hypothèses en l'air et démontrent l'inanité de ses assertions erronées ([6]);

5° S'attribuer la découverte de lois connues; en électro-chimie, par exemple, où il donne, espérant que le fait ne serait pas relevé, comme sienne, une loi ayant pris rang depuis quinze ans dans la Science, ainsi que le lui a démontré M. Danneel ([7]);

6° Mettre sa néfaste autorité, pendant un quart de siècle, à arrêter à la porte de nos Lycées, Ecoles et Facultés, les doctrines chimiques — qu'il n'avait naturellement pas découvertes — et qu'il est obligé, vaincu par la force des choses, d'adopter piteusement dans ses dernières publications.

Quoi encore ?

Mais tout simplement, la découverte de la synthèse de l'alcool, faite il y a soixante-dix-sept ans, par deux chimistes anglais, et dont il se proclame l'auteur, ainsi que plus tard il l'a fait à propos de la découverte de la fixation microbienne de l'azote par les végétaux.

(1) *Monit. Scient.*, 225 (1903). — (2) Duhem. — *Monit. Scient*, 90 (1903).
(3) Thomsen, Favre. — *Monit. Scient.*, 91 (1903). — (4) Pasteur. — *Monit. Scient.*, 247 (1903).
(5) Question de l'azote, *Monit. Scient.*, 228 (1903). — (6) *Monit. Scient.*, 237 (1903).
(7) *Monit. Scient.*, 305 (1903).

M. Marcelin Berthelot, très averti, sent le terrain glisser de toutes parts ; aussi il prend les devants ; il réclame, il réclame encore, il réclame toujours ; il imagine qu'une légende a été créée de toutes pièces pour le déposséder de ce bien.... mal acquis.

Examinons de près cette légende.

II

Voici comment s'exprimait M. Marcelin Berthelot, à ce sujet, dans la séance de l'Académie des Sciences du 4 avril 1899 (1).

« L'histoire de cette synthèse est aujourd'hui présentée par divers recueils sous une forme légen-
« daire d'après laquelle elle aurait été faite par Hennell en 1828.

« Cette légende insinuée après coup, et, antidatée, est erronnée, ainsi que je demande la permission
« de le rappeler : la question est intéressante pour l'histoire des Sciences.

« Elle tendrait à substituer dans l'attribution d'une découverte fondée sur des expériences positives,
« une conjecture émise en passant, et qui avait été écartée depuis longtemps, par les auteurs les plus
« autorisés des traités de Chimie : tels que : Liebig, Berzélius et Gerhardt, comme ne reposant sur au-
« cune démonstration expérimentale :

« Rappelons les faits :

« Hennell, dans le seul mémoire, où il ait publié quelques résultats relatifs à la combinaison du gaz
« oléfiant avec l'acide sulfurique, n'y consacre qu'une douzaine de lignes (2).

« Il examine une portion d'acide sulfurique, à laquelle Faraday, avait fait absorber du gaz oléfiant
« sans s'en occuper davantage. Hennell, en forme un sel de potasse, dont il se borne à dire d'une ma-
« nière vague et en une ligue que ce sel avait les propriétés de celui qu'il avait déjà obtenu avec l'al-
« cool ; c'est-à-dire, du sulfovinate, sans définir d'avantage les propriétés. Rien de plus, sans doute,
« parce que la chose avait à ses yeux peu d'importance.

« En effet, Hennell, n'a fait d'ailleurs, aucune analyse, aucune étude sérieuse, du sel ainsi obtenu
« avec le gaz oléfiant, et surtout, ce qui est essentiel, il n'a en aucune façon cherché à régénérer l'al-
« cool avec le gaz oléfiant. Bref, Hennell, n'a jamais fait l'expérience qu'on lui attribue et n'a jamais
« prétendu l'avoir faite.

« Quant au sel dont il parle si brièvement, ni l'origine véritable, ni la constitution n'en sont connues,
« et elles ont donné lieu de la part des Chimistes contemporains, à des doutes insolubles en l'absence de
« tous détails précis.

« En premier lieu, ils se sont demandés jusqu'à quel point le gaz oléfiant, préparé à cette époque si
« éloignée de nous, était exempt de vapeurs d'éther, auquel cas le sulfovinate, si c'en était, dériverait
« de l'éther et non du gaz oléfiant.

« Ce doute a été soulevé dans les écrits de Chevreul et de Liebig, et ôte, toute valeur concluante
« aux essais de Hennell. En outre, la constitution même du sel qu'il avait entrevu, a été jugée incer-
« taine, parce que Hennell et ses contemporains ignoraient l'existence de plusieurs combinaisons sul-
« foviniques, telles que les acides éthionique et iséthionique découverts et étudiés plustard par Magnus
« et Regnault, acides analogues, mais destitués de la propriété de régénérer l'alcool sous l'influence
« de l'eau.

« A la suite de ses recherches plus précises, et de ses propres travaux, sur la très faible solubilité
« du gaz oléfiant dans l'acide sulfurique (3), Liebig supprima dans ses livres, toute mention des essais
« imparfaits de Hennell. Berzélius, depuis, et Gerhardt en 1854, en ont fait autant dans leurs traités
« classiques.

« Tel était l'état de la Science, lorsque j'ai réussi à faire la synthèse de l'alcool, en m'appuyant sur
« des faits jusque là inconnus, tels que, les conditions exceptionnelles d'agitation violente et pro-
« longée, qui sont indispensables, pour déterminer l'absorption, c'est-à-dire, la combinaison du gaz
« oléfiant avec l'acide sulfurique ; cet acide absorbant presque immédiatement la vapeur d'éther.

« Cette première combinaison étant réalisée dans des conditions certaines ; j'ai fait, l'expérience dé-
« cisive ; c'est-à-dire que j'ai démontré expérimentalement la régénération de l'alcool au moyen du
« gaz oléfiant pur, et j'ai établi que le corps obtenu par moi avait les mêmes propriétés physiques
« que l'alcool ordinaire ; qu'il formait les mêmes éthers, ainsi que le même aldéhyde, etc.

« Je l'ai confirmée d'une façon plus nette encore, par la synthèse directe des combinaisons du gaz
« oléfiant avec les hydracides, c'est-à-dire, les éthers chlorhydriques, bromhydriques, iodhydriques
« avec leurs propriétés connues et j'en ai tiré une méthode générale de synthèses d'alcools dérivés de
« tous les carbures de la même série.

« Enfin la synthèse directe de l'acétylène, par les éléments, C et H, puis la synthèse du gaz oléfiant
« par l'acétylène, m'ont permis de réaliser expérimentalement la synthèse totale de l'alcool par les
« éléments, objet fondamental de toute cette recherche.

« Toutes ces réactions sont devenues simples et évidentes ; elles ne l'étaient ni en théorie, ni en pra-
« tique à l'époque où elles ont été réalisées expérimentalement. »

Le plaidoyer, *pro domo sua*, de M. Marcelin Berthelot, peut se résumer dans les points suivants, que nous nous proposons d'analyser successivement :

(1) *C. R.*, CXXVIII, 862 (1899).
Nous insérons, *in extenso*, cette note qui pose clairement la question dans le sens voulu par l'auteur.
La réfutation de ces inqualifiables prétentions a été faite, en Allemagne (*Journal für praktische Chemie*, p. 597, 1902) et ici même (*Monit. Scient.*, 647, 1902) avec une réelle compétence par M. Fritzsche.
Nous y revenons ; il nous a semblé, en effet, que les preuves de l'emprunt... forcé, n'étaient pas appuyées d'une documentation suffisamment serrée.

(2) *Ann. Ch. et Phys.*, XXV, p. 159 (1827). — (3) *Ann. Ch. et Phys.*, IX, 8.

1° « Les auteurs les plus autorisés, Liebig, Berzélius, Gerhardt ont « écarté depuis longtemps la simple conjecture faite par Hennell. »

Lorsque, M. Marcelin Berthelot, veut s'approprier les découvertes d'autrui (1), il n'hésite pas un instant à invoquer le témoignage d'auteurs « *autorisés* » (2).

Le témoignage de Liebig est de nulle valeur, ainsi qu'il sera démontré plus bas (p. 11).

D'autre part de ce que Berzélius et Gerhardt n'ont point fait mention de la découverte d'Hennell, s'en suit-il, que le chimiste anglais n'ait émis qu'une hypothèse ?

Ignorer un fait, ou ne pas croire à son existence, ne prouve pas l'inexistence du fait.

Singulière manière de raisonner !

2° « Hennell, dans un seul mémoire, a publié quelques résultats relatifs « à la combinaison du gaz oléfiant avec l'acide sulfurique. Cette combi- « naison lui a été remise par Faraday ; Hennell n'y consacre que « quelques lignes. »

Assertions fausses. — Et d'abord Hennell, n'a pas publié *un* seul mémoire sur la combinaison du gaz oléfiant avec l'acide sulfurique. M. Berthelot veut parler évidemment du mémoire du chimiste anglais dont on peut lire un extrait dans les *Annales de Chimie et de Physique* (2). XXXV, 154 (1827).

Hennell a publié *deux* mémoires très intéressants dans les *Philosophical Transactions* des années 1826 et 1828. Ces deux mémoires se tiennent ; l'un est la suite naturelle de l'autre ainsi que le dit Hennell au commencement du second mémoire (1828).

C'est dans ces deux publications ainsi que dans celle de Faraday, dont il sera question plus loin, qu'on pourra se rendre compte de la pensée maitresse qui a dirigé ce travail considérable.

M. Marcelin Berthelot connaît, *sans aucun doute*, les textes originaux anglais. Pourquoi fait-il semblant de les ignorer ? (3)

A la vérité, ces mémoires sont quelque peu gênants, et on comprend très bien, étant données les mauvaises habitudes du chimiste de Meudon, qu'il ait fait le silence de la tombe.

Comblons cette lacune regrettable « *pour l'Histoire des Sciences* » ; on trouvera donc *in extenso*, à la suite de notre article (pp. 15-20), les deux mémoires de Hennell, en anglais, avec, en regard, la traduction française (4).

En outre, pour la clarté de notre exposé, ces deux mémoires sont suivis de celui de M. Marcelin Berthelot également, *in extenso*, sur la synthèse de l'alcool (5).

Comme nous puiserons à chaque instant dans ces publications, nous les avons divisées en pa-

(1) Il le veut toujours.

(2) Ce sont encore des auteurs « autorisés », qui ont mis à mal M. Berthelot, dans la question de l'azote. V. *Monit. Scient.*, 235 (1903).

Lorsque M. Berthelot, cite des auteurs « autorisés » on peut être certain, que les dits auteurs abondent dans sa thèse ; dans le cas contraire il ne souffle mot.

Thénard auteur « autorisé », non cité par M. Berthelot, reporte expressément le mérite de cette découverte à Faraday (*Traité de Chimie*, IV, 418, 6e édition, 1835).

Gmelin auteur « non moins autorisé », non plus cité, fait ressortir dans son *Traité de Chimie*, VIII, 168, (1855) que :

« La Science par les travaux de Faraday et Hennell, avait été mise en possession de préparer synthé- « tiquement l'alcool ».

Regnault, sans faire allusion à M. Berthelot, écrit dans sa *Chimie élémentaire*, IV, 200, (1860) :

« Le gaz oléfiant se combine aussi très bien avec l'acide sulfurique et à l'aide de cette combinaison, « on parvient à le transformer en alcool ».

(3) Dans son mémoire de 1855 (v. p. 27), M. Berthelot a déployé un luxe de citations bibliographiques qui donne le change sur les véritables intentions de l'auteur. Toutes ou à peu près toutes sont à côté de la question ; le nom d'Hennell n'est cité qu'une fois (v. p. 31, § 21), entre parenthèses, sans renvoi aux textes originaux. M. Fritzsche le fait remarquer :

« A l'époque où M. Berthelot a exécuté ses recherches sur l'éthylène, il était absolument nécessaire « — pour ne pas donner prise à la malveillance — d'exposer les idées de Hennell et de citer directement « son travail. » *Monit. Scient.*, 648 (1902).

Afin d'être complètement édifié sur le but visé par le jeune préparateur, on lira attentivement le paragraphe 21 de la page 31. Le nom de Hennell est simplement mis entre parenthèses en parlant d'une *combinaison* que M. Berthelot avait baptisée *mélange* pour en dissimuler toute l'importance.

Cette finesse n'échappera pas au lecteur.

(4) Hennell. — *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, CXVI, 240 (1826) et CXVIII, 365 (1828), (v. pp. 16-21).

En Extrait dans les *Ann. Ch. et Phys.*, (2) XXXV, 154 (1827) et (2), XL, 77 (1829).

A propos du second mémoire de Hennell (1828), le traducteur français a mis en note :

« Nous regrettons de n'avoir pu faire connaître plus tôt cet important mémoire ; mais ce n'est que « depuis peu que nous avons reçu le volume des *Transactions Philosophiques* où il est imprimé.

« Nous avons pensé, qu'il serait encore lu avec intérêt, quoique les résultats en soient connus ; et « même après le beau travail de Sérullas sur l'éthérification. »

(5) M. Berthelot. — *Ann. Ch. et Phys.*, (3), XLIII, 385 (1855).

ragraphes numérotés, en sorte que le lecteur avec la mention de la page et du paragraphe, pourra rapidement vérifier les citations que nous croirons devoir faire.

Enfin un quatrième mémoire, très important, celui de Faraday, à propos de l'action de l'acide sulfurique sur les gaz des huiles grasses fournis par la pyrogénation, n'a pu, en raison de son étendue, prendre place à la suite des trois autres, mais les citations tirées du texte original ont toujours été faites dans les deux langues ([1]).

Revenons donc, à M. Berthelot, qui nous annonce gravement, que lé chimiste anglais n'a consacré que quelques lignes, à la combinaison du gaz oléfiant avec l'acide sulfurique.

Pour être édifié sur la valeur de cette assertion, que le lecteur veuille bien lire attentivement, les deux mémoires de Hennell (v. pp. 15-20), il lui sautera au yeux que ces recherches ont été dirigées dans le but de prouver :

1° Que soit avec le gaz, oléfiant, soit avec l'huile de vin, qu'il considère comme un polymère du premier ([2]), il y a combinaison avec l'acide sulfurique et formation, dans les deux cas d'acide sulfovinique ;

2° Qu'en outre, cet acide sulfovinique est identique à celui dérivé de la réaction de l'acide sulfurique sur l'alcool ;

3° Que, suivant les conditions expérimentales, on obtient par destruction de l'acide sulfovinique de l'éther ou de l'alcool (v. p. 25, § 30).

Ses idées étaient, par conséquent, très nettes sur les rapports qui pouvaient exister entre le gaz oléfiant et l'alcool.

Dire le contraire, dire que Hennell n'a consacré que quelques lignes à l'étude de cette question, c'est altérer, de parti pris, outrageusement la vérité.

Hennell, parle de ses vues et de ses recherches à Faraday, qui, entré dans la même voie (v. p. 19, § 23), lui remet une certaine quantité d'acide sulfurique ayant absorbé 80 fois son volume de gaz oléfiant.

Dans quelles conditions *spéciales* l'absorption du gaz oléfiant avait-elle eu lieu ? C'est un point « précis » qui sera élucidé plus loin (v. pp. 9-10).

3° « Hennell, en forme un sel de potasse, dont il se borne à dire d'une « manière vague et en une ligne, que ce sel avait les propriétés de celui « qu'il avait obtenu avec l'alcool ».

L'acide remis par Faraday, fut transformé en sel potassique, puis comparé, à l'aide des moyens dont la Science disposait à l'époque (1826-1828) avec le sel préparé en passant par l'alcool et l'acide sulfurique ([3]).

Hennell, le décrit ainsi (v. p. 17, § 11) :

« Les cristaux se présentaient, sous forme de tables minces assez semblables au chlorate de po- « tasse, mais au toucher gras, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, brûlant comme de l'éther « lorsqu'on les approche d'une flamme et laissant un résidu de sulfate acide de potasse ».

Or, M. Marcelin Berthelot, très dur pour les autres, lorsqu'on effleure sa personnalité nous donne ainsi la description du sulfovinate de chaux qu'il vient de préparer (v. p. 18, § 15).

« Quelle que soit l'origine, le sulfovinate de chaux présente les mêmes propriétés, le même aspect, « les mêmes cristallisations en plaques et en écailles feuilletécs, la mêmes réaction propre aux sulfo- « vinates (formation de l'éther benzoïque].

---

(1) Faraday. — *Philosophical Transactions*, CXV, 440 (1825).
Extrait dans les *Ann. Ch. et Phys.*, (2), XXX, 269 (1825).

(2) Evidemment le mot polymère n'a pas été prononcé, mais l'idée ressort des conversations qu'il avait échangées avec Faraday dont l'opinion était faite à cet égard (v. p. 10), puis de l'analyse, très exacte pour l'époque, qu'il a donnée de l'huile de vin purifiée (v. p. 19, § 21).

C	85,610
H	13,116
	98,726

Le calcul indique pour C^4H^4 ou $(C^4H^4)^n$

C	85,710
H	14,280
	99,990

La différence 1,264 est expliquée par la perte en hydrogène (Hennell).

M. Berthelot dix huit ans plus tard, beaucoup mieux outillé, ne nous donnera pas d'analyses plus approchées (v. p. 15).

(3) Berzélius que M. Berthelot nous présente, avec raison, comme un auteur *autorisé* connaissait les expériences de Hennell. A propos des sulfovinates, sans faire allusion au gaz oléfiant, le chimiste suédois s'exprime ainsi :

« En outre Hennell a trouvé que si l'on introduit du sulfovinate potassique avec de l'acide sulfurique « étendu dans une cornue et qu'on le soumette à une distillation lente il laisse un sulfate potassique « exempt d'acide sulfovinique. » *Traité de Chimie*, VI, 463 (1832).

Regnault est plus bref :

Les dissolutions de sulfovinates se décomposent facilement à l'ébullition. *Traité de Chimie*, IV, 608 (1847).

Le parallèle est assez exact.

Pour appuyer cette description sommaire, M. Marcelin Berthelot, nous fournit (v. p. 28, § 15) l'analyse d'un sulfovinate de baryte avec des approximations à 1 % près pour le carbone, sans poids-matière permettant la vérification.

Hennell, lui, nous donne les moyens de contrôle (v. pp. 17-18-20, §§ 8-13-14-21).

4° « Hennell n'a jamais fait l'expérience qu'on lui attribue et n'a « jamais prétendu l'avoir faite ».

Assertion fausse. Hennell prétend avoir fait l'expérience. Voici ce qu'il écrit (v. p. 25, § 30) :

« Lorsque l'éther et l'acide sulfurique sont chauffés ensemble, on trouve de l'huile de vin parmi les « produits obtenus, et comme l'acide sulfovinique est rapidement converti par la dilution en alcool et « en acide sulfurique, on a là un moyen de transformer l'éther en alcool. On peut donc convertir à « volonté, l'éther en alcool et l'alcool en éther, si l'on place l'hydrocarbure de ces substances, à cet « état particulier qu'il prend, en se combinant à l'acide sulfurique, pour se transformer en acide sul- « fovinique.

« *Nous pouvons même aller plus loin, et produire soit de l'alcool ou de l'éther, en employant le gaz « oléfiant comme base carbonée, car j'ai montré dans mon dernier mémoire* (1), *qu'en se combinant à « l'acide sulfurique, le gaz oléfiant forme de l'acide sulfovinique et que, celui-ci peut fournir, suivant le « cas, de l'éther ou de l'alcool.* »

Donc, M. Marcelin Berthelot altère *sciemment* la vérité lorsqu'il écrit :

« Mais, quelle que soit leur constitution (acide sulfovinique et isomères) il importe de rappeler, ici, « que les expériences tentées jusqu'à ce jour, dans le but de régénérer l'alcool avec ses composés, a « complètement échoué » (v. p. 26, § 1).

5° « En premier lieu, les chimistes contemporains se sont deman- « dés jusqu'à quel point, le gaz oléfiant, préparé à cette époque si éloi- « gnée de nous, était exempt de vapeurs d'éther, auquel cas le sulfovi- « nate, si c'en était, dériverait de l'éther et non du gaz oléfiant. »

D'où l'on peut conclure que si l'on démontre à M. Berthelot (2), que le gaz oléfiant, ayant servi aux expériences de Hennell, était exempt de vapeur d'éther, ce chimiste se déclarera satisfait — Qu'il le soit !

Vers 1826 le gaz d'huile installé par Taylor d'après les travaux scientifiques de Faraday, était couramment employé à Londres, sous le nom de gaz portatif ; il était livré à la pression de 30 atmosphères.

Le lecteur, voudra bien lire le mémoire de Hennell, (1826) il y trouvera (v. p. 19, § 23) ce passage significatif :

« *Lorsque, j'exposai ces résultats à M. Faraday, il me remit une certaine quantité d'acide sulfurique « qui avait été soumis à l'action du gaz oléfiant au moment où il procédait à des expériences sur la dé- « composition de l'huile par la chaleur.* »

Pour connaître la nature de ces recherches on devra se reporter au long mémoire de Faraday de l'année 1825 (3).

Il dit expréssement : (4)

« . . . . . . L'action de l'acide sulfurique sur ces composés est très remarquable. Il y a souvent, « un dégagement de chaleur et les corps, qui ont une force élastique suffisante pour rester à l'état

---

(1) Celui de 1826.

(2) Qui le sait d'ailleurs aussi bien que nous ; un extrait de ce mémoire ayant paru dans les *Annales de Chimie et de Physique* (2) XXX, 269 (1826).

(3) Faraday. — On the compounds of carbon and hydrogen and on certain other products obtained during the decomposition of oil by heat.

Sur les composés de carbone et d'hydrogène et sur d'autres produits obtenus pendant la décomposition de l'huile par la chaleur. *Phil. Trans.* CXV, 440, 1825.

Gerhardt avait connaissance de ce travail :

« On obtient le gaz hydrogène bicarboné en décomposant à la chaleur rouge les huiles grasses (Faraday). » *Précis de Chimie organique*, I, 330 (1844).

(4) . . . . The action of sulphuric acid and the other compounds to be described is very remarkable. It is frequently accompanied with heat and large quantities of those bodies which have elasticity enough to exist as vapours when alone at common pressures are absorbed no sulphurous acid is produced ; nor when the acid is diluted. does any separation of the gas, vapour or substance take place, except of a small portion of a peculiar product resulting from the action of the acid on the substances and dissolved by it. The acid combines directly with carbon and hydrogen ; and I find when united with bases form a peculiar class of salts somewhat resembling of sulphovinates, but still different from them. I find also that sulphuric acid will condense and combine with olefiant gas, no carbon being separated, or sulphurous or carbonic acid being formed ; and this absorption has in the course of 18 days amounted to 84, 7 volumes of olefiant gas to 1 vol. of sulphuric acid. The acid produced combines with bases forming peculiar salts which I have not yet time, but which it is my intention to examine.

« gazeux à la pression normale, sont absorbés par l'acide sans production d'acide sulfureux. Et lorsque « l'acide est dilué, il n'y a pas de dégagement gazeux. Il se produit simplement une petite quantité « d'un corps provenant de l'action de l'acide sur la substance dissoute.

« L'acide se combine directement avec le carbone et l'hydrogène. Il y a formation de nouveaux « acides qui donnent une classe particulière de sels ressemblant aux sulfovinates mais présentant ce- « pendant quelques différences [1].

« *J'ai trouvé également, que l'acide sulfurique condense puis se combine au gaz oléfiant, sans produc- « tion de charbon, d'acide sulfureux ou d'acide carbonique. Cette absorption se fait en 18 jours à raison « de 84,7 volumes de gaz oléfiant pour 1 d'acide sulfurique. L'acide produit se combine avec les bases « pour donner des sels particuliers que je me propose d'examiner lorsque j'aurai le temps.*

Faraday ajoute que l'acide sulfurique est un agent précieux d'analyse des corps liquides et des gaz, qu'il obtient pendant la décomposition des huiles par la chaleur [2].

A l'égard du gaz oléfiant il dit [3] :

« Lorsqu'on a affaire au gaz oléfiant, on doit procéder à l'analyse avec plus de soin, à cause précisé- « ment, de la combinaison de ce gaz avec l'acide sulfurique. J'ai trouvé que 1 vol. d'acide sulfu- « rique en contact avec un excès de gaz absorbe 7 vol. de gaz en 24 heures à la lumière diffuse d'une « chambre.

« Les rayons solaires semblent activer quelque peu l'action. Lorsque le gaz oléfiant est dilué avec de « l'air ou de l'hydrogène, la quantité absorbée dans un temps donné diminue ; dans ce cas le phéno- « mène est perceptible au bout de deux heures. »

Ainsi voilà qui est clair, Faraday n'a pas préparé le gaz oléfiant par la méthode classique de l'alcool et de l'acide sulfurique.

Donc l'objection capitale soulevée par M. Berthelot, après Liebig, à propos de la présence des vapeurs d'éther tombe d'elle-même.

M. Berthelot peut objecter que, même par cette méthode, le gaz mis en œuvre par Faraday n'était pas pur.

C'est possible, mais Faraday avait déjà pris ses précautions, car il fait une distinction entre les sels obtenus par l'intermédiaire du gaz éthylène et ceux provenant des homologues supérieurs (v. p. 10); il savait donc distinguer le gaz éthylène des autres gaz ; en tout cas il opérait sur un gaz exempt de vapeur d'éther.

Observons en passant, que Faraday, après Dalton, signale l'existence de polymères hydrocarbonés, il dit [4] :

« La substance qui a fait l'objet des recherches de M. Dalton n'était pas un nouveau gaz, mais une « modification du gaz oléfiant c'est-à-dire, constitué des mêmes éléments dans les mêmes proportions « avec cette seule différence que le poids atomique est triple au lieu d'être double . . . .

« . . . . . C'est la première fois, je crois, qu'on a fait la supposition que deux composés « gazeux peuvent exister sans présenter d'autre différence que la densité.

« . . . . . Il sera bon, de porter notre attention de ce côté ; il est très probable que des faits « semblables se présenteront à nous. »

En somme, Faraday faute de temps, comme il le fait remarquer, n'a pas étudié l'acide sulfovinique dérivé du gaz oléfiant, *exempt de vapeur d'éther;* c'est Hennell qu'il en a chargé et qui a mentionné les résultats obtenus,dans son premier mémoire de 1826.— Ce qu'il fallait démontrer.

6° « En outre, la constitution du sel que Hennell avait entrevue, a été « jugée incertaine par ce que, Hennell et ses contemporains, ignoraient « l'existence de plusieurs combinaisons sulfoviniques (acides éthionique, « iséthionique) découverts et étudiés plus tard par Magnus et Regnault, « acides analogues, mais destitués de la propriété de régénérer l'al- « cool sous l'influence de l'eau. »

---

(1) Faraday établissait déjà, des différences entre les sulfovinates et les homologues supérieurs.

(2) . . . . sulphuric acid in this respect a very excellent agent . . . . It acts upon these substances instantly evolving no sulphurous acid. . . . .

(3) When olefiant gas is present, additionnal care in analytical experiments, in consequence of the gradual combination of the olefiant gas with the sulphuric acid. I found that 1 vol. of sulphuric acid in abundance of olefiant gas absorbed 7 vol. in 24 hours in the dull light of a room ; sunshine seemed to increase the action of a little when the olefiant gas was diluted with air or hydrogen the quantity absorbed in a given time was much diminished ; in those cases it was hardly appreciable in two hours . . . .

(4) . . . . The substance, the existence of which was pointed out by Mr. Dalton was not a new gas *sui generis* but a modification of olefiant gas constituted of the same elements as that fluid, and in the same proportions with the only difference, that the compounds atoms are tripled instead of double . . . .

I believe, in the first time, that two gaseous compounds have been supposed differing from each other in nothing but density. . . . .

It may be observed that now we are taught to lock for them, they will probably multiply upon us.

Pauvre objection. — Attendu que, même si le sulfovinate préparé par Hennell n'était pas pur — cas probable — il n'en est pas moins vrai, que le chimiste anglais a obtenu incontestablement, *sans le concours de vapeurs d'éther ou d'alcool*, de l'alcool en faisant bouillir le sel avec de l'eau ; s'il n'avait eu que de l'iséthionate, l'obtention de l'alcool était impossible.

7° « A la suite de ses recherches plus précises et de ses propres travaux, sur la très faible solubilité du gaz oléfiant dans l'acide sulfurique, Liebig supprima dans ses livres toute mention des essais imparfaits de Hennell. »

Liebig dans cette circonstance a eu la main lourde, malheureuse (1) ; tous les chimistes le savent ; M. Marcelin Berthelot ne l'ignore pas.

Rappelons les faits.

Liebig reconnait d'abord que :

« Hennell a obtenu du sulfovinate de potasse avec de l'acide sulfurique, qui avait absorbé 80 fois son « volume de gaz oléfiant. »

Cependant, il met en doute l'origine de ce sulfovinate, qui étant donné le mode — supposé à tort — de préparation du gaz oléfiant (alcool et acide sulfurique) pourrait provenir des vapeurs d'éther ou d'alcool :

Il institue alors une méthode de purification du gaz,et opérant mal, conclut à la très faible solubilité du gaz dans l'acide sulfurique. Le gaz mis en œuvre par Faraday, contenait, dit-il, « *sans aucun doute* », des vapeurs d'alcool et d'éther.

Il accentue son erreur en ajoutant :

« De cette expérience, on peut conclure qu'il n'y a aucune affinité particulière, entre l'acide sulfu- « rique et le gaz oléfiant ; c'est la même faculté que l'acide sulfurique partage avec l'alcool et d'autres « liquides » (2).

Il est donc prouvé maintenant :

a. — Que Faraday, et par conséquent Hennell, n'ont jamais employé d'alcool dans la préparation du gaz oléfiant mis en œuvre, dans leurs expériences sur la synthèse de l'alcool éthylique.

b. — Que M. Marcelin Berthelot, qui connaissait le travail de Faraday, sur le gaz d'huile, annoncé dans le mémoire de Hennell (1826) (v. p. 19, § 23), nous a sciemment dissimulé la vérité.

Liebig a conclu, à tort, à l'insolubilité et par suite, à l'indifférence du gaz oléfiant pour l'acide sulfurique ; il n'avait qu'à élever légèrement la température (40°-50°) de ce dernier corps pour opérer la combinaison.

J. B. Dumas ne s'y était pas trompé. A propos des sulfovinates (3) :

« Ces composés acides ne se forment que par l'action des acides énergiques sur l'alcool et l'éther. « M. Faraday a obtenu cependant l'acide sulfovinique en soumettant l'acide sulfurique à l'action du gaz « hydrogène carboné ; mais dans ces derniers temps on a mis en doute cette production.

« *Peut être faut-il élever un peu la température ?* »

8° « Tel était l'état de la science, lorsque j'ai réussi à faire la synthèse « de l'alcool, en m'appuyant sur des faits jusque-là inconnus ; telles que « les conditions exceptionnelles d'agitation violente et prolongée qui « sont indispensables. »

Nous voici arrivé à la partie amusante du roman inventé de toutes pièces par le jeune préparateur, déjà passé maître dans l'art de la mise en scène.

Comme il restait peu à glaner dans l'œuvre de Faraday et Hennell il imagina :

« *Des conditions exceptionnelles d'agitation violente et prolongée qui sont indispensables.* »

Ces conditions étaient, en effet, tout à fait exceptionnelles.

Etaient-elles indispensables ?

Dumas, « *auteur autorisé* », avait résolu la question. En 1835, il pensait qu'il suffisait de chauffer légèrement pour opérer la combinaison. (Voyez plus haut même page).

D'agitation ? — Néant.

---

(1) Encore un auteur « *très autorisé* » dans la question.

(2) Liebig. — Mémoire sur la constitution de l'éther et de ses combinaisons. *Ann. de Chim. et Phys.* (2) LV, 119 (1834). — L'année suivante (1835), Thénard, dans son *Traité de Chimie*, IV, 418, rectifiait ces conclusions erronées.

« M. Liebig, a déduit de ses expériences, que le gaz oléfiant ne pouvait se combiner à l'acide sulfu- « rique hydraté, mais il n'a opéré qu'à la température ordinaire et il paraît que, M. Faraday, qui avait « été conduit à la conséquence opposée, *avait échauffé l'acide sulfurique mis en contact avec le gaz.* »

M. M. Berthelot a invoqué, à son profit naturellement, le silence de Gerhardt sur la découverte de Hennell. L'attitude de Gerhardt « *auteur autorisé* » s'explique par l'opinion qu'il s'était faite à la lecture du mémoire de son maître Liebig. Dans son *Précis de Chimie organique*, I, 330, il dit :

« L'hydrogène bicarboné ne se dissout qu'en petite quantité dans l'acide sulfurique, l'alcool et l'éther. »

(3) J.-B. Dumas. — *Chimie appliquée aux Arts*, V, 511-512 (1835).

Basset, dans son ouvrage sur l'alcool [1], ne put jamais se consoler d'avoir été assez naïf, pour croire aux secousses de M. Marcelin Berthelot.

Dans la première édition de cet ouvrage, très rare maintenant, il avait, sur la foi d'affirmations erronées, attribué au jeune préparateur une découverte qui revenait de droit à Faraday et à Hennell.

La lecture d'un passage du *Traité de Chimie* de Thénard, lui avait ouvert les yeux : [2]

« 2295 — Acide sulfovinique. — Il prend naissance par la réaction de l'acide sulfurique concentré « sur l'alcool, l'éther ou le gaz oléfiant lui-même. L'élévation de température est au contraire indispen- « sable pour déterminer la production de l'acide, de l'éther et du gaz oléfiant..... Soumis à l'ébullition, « il donne de l'acide sulfurique, de l'acide sulfureux, etc., s'il est concentré ; et se transforme en al- « cool et acide sulfurique hydraté s'il est étendu. »

Vingt-ans après (1855) Thénard n'a pas manqué de montrer qu'il était fixé sur la valeur des prétentions de M. Berthelot.

Nommé rapporteur du mémoire présenté à l'Institut par le préparateur au Collège de France, il s'exprimait ainsi : [3]

« L'alcool sous l'influence de l'acide sulfurique concentré, peut être transformé à l'aide de la chaleur « en eau et en carbure d'hydrogène, ou gaz oléfiant.

« Serait-il possible, d'unir l'eau et le carbure d'hydrogène de manière à reproduire l'alcool ? . . . « Déjà, l'on pouvait déduire jusqu'à un certain point de quelques expériences antérieures que la repro- « duction devait avoir lieu.

« En effet, on sait que l'acide sulfurique concentré, a la propriété d'absorber le bicarbure ou gaz olé- « fiant ; que dans cette absorption, il se forme d'après Faraday, un acide que Hennell a regardé comme « l'acide sulfovinique et que de l'acide sulfovinique étendu d'eau on peut extraire de l'alcool par la « distillation. »

Thénard constate dans son rapport que les « *nouvelles observations de M. Berthelot confirment ce fait remarquable* » et c'est tout.

« *Quoiqu'il en soit*, ajoute-t-il en terminant, le mémoire de l'auteur nous paraît digne d'encoura- « gement ».

Le fameux mémoire fut inséré dans le *Recueil des Savants étrangers*. Le tour était joué.

Mais, que dire du mode opératoire employé par M. Marcelin Berthelot et qu'il nous décrit avec une gravité bouffonne.

Qu'on en juge !

« La combinaison de l'éthylène avec l'acide sulfurique s'opère dans des conditions spéciales et sur « lesquelles il a régné pendant longtemps beaucoup d'obscurité . . . .

« Ce corps (l'acide monohydraté) mis simplement en contact à froid avec l'éthylène n'éprouve d'abord « aucune réaction, le gaz pur n'éprouve aucune diminution sensible de volume ; s'il en était autrement « c'est que l'éthylène renfermerait de la vapeur d'éther [4], substance que l'on ne savait pas autrefois « séparer exactement. Cependant, en prolongeant le contact de l'éthylène avec l'acide et en faisant in- « tervenir le concours d'une agitation extrêmement violente et prolongée ; l'éthylène s'absorbe peu à « peu. On doit opérer sur le mercure, dont la présence paraît exercer une certaine action mécanique « favorable à cette absorption . . . .

« Pour opérer la combinaison, il faut recourir à une condition mécanique nouvelle, à une agitation « opérée dans des conditions tout à fait exceptionnelles. En effet, après avoir bouché le flacon, qui « contient de l'acide sulfurique, de l'éthylène et du mercure, on le secoue vivement pendant un temps « très long . . . .

« En opérant sur 30 litres de gaz, on a dû employer 53 000 secousses. On a fait ainsi intervenir des « phénomènes mécaniques, tout particuliers produits par le choc et qui semblent faciliter la combi- « naison ».

Et dire, qu'avec un simple flacon laveur, bien agencé, rempli d'acide sulfurique chauffé à 40°, on peut — sans secousses cette fois — arriver au même résultat !

Basset, peu tendre aux pillards [5], n'a jamais pu digérer la méthode des secousses : [6]

« M. Berthelot, dit-il, n'a pas perdu de vue que le seul côté qui lui appartienne dans la synthèse de « l'alcool éthylique, consiste dans les 53 000 secousses pour 30 litres de gaz ; il tient à conserver la « propriété de cette idée et il ne comprend pas que l'on puisse se passer de cette agitation, qui n'est « pas une agitation ordinaire, qui est excessivement prolongée et qui est compliquée de phénomènes « mécaniques particuliers. »

Basset, a calculé ce qu'exigerait de secousses, la fabrication d'un hectolitre d'alcool, à l'aide

(1) BASSET. — *Guide théorique et pratique du fabricant d'alcools et du distillateur*, I, 642 (1868).
(2) THÉNARD. — *Traité de Chimie*, IV, 418, 6e édit. (1835).
(3) Rapport sur un mémoire de M Berthelot, ayant pour titre « *De la reproduction de l'alcool par le bicarbure d'hydrogène* ». Dumas, Balard, Thénard rapporteur, *C. R.*, XL, 222 (1855).
(4) Toujours cette maudite vapeur d'éther. Léger coup de patte, en passant, à Hennell qui ne s'en porte pas plus mal. — (5) Il leur a fait une guerre acharnée dans toutes ses publications.
(6) BASSET. — *Traité des alcools*, I, 643.

de l'éthylène pur : quatre milliards et demi de secousses spéciales, produisant une agitation tout à fait nouvelle et des phénomènes mécaniques absolument nouveaux.

Pour être complet, notons que M. Berthelot avait proposé le gaz de l'éclairage (!) pour opérer cette synthèse.

Dans son mémoire de 1855, M. Marcelin Berthelot, dit textuellement (v. p. 26, § 2).

« Ces résultats conduisent à produire expérimentalement l'alcool, sans faire intervenir la fermenta-« tion au moyen du gaz de l'éclairage. »

Or, le gaz de l'éclairage contient en moyenne 4 % d'éthylène, alors que le gaz d'huile de Faraday en contenait 42 % ; on peut imaginer le nombre fantastique de litres de gaz d'éclairage qu'il faudrait faire intervenir pour fabriquer un hectolitre d'alcool.

Mise en scène ; rien de plus [1].

H. Hennell n'a présenté, il est vrai, aucune analyse de l'alcool qu'il a obtenu.

M. Marcelin Berthelot non plus — voici ses propres paroles : (v. pp. 27, § 10-11).

« L'alcool ainsi régénéré, a une odeur spiritueuse pénétrante et comme poivrée qui se retrouve dans « la distillation des sulfovinates. Il distille presque en totalité de 79° à 81°. Il dissout abondamment le « chlorure de calcium et se mêle à l'eau en toutes proportions. »

Aucune analyse de ce corps *impur* qui distille « presque en totalité de 79° à 81°. »

Pas de densité, en un mot aucune constante physique.

Même observation sur le dérivé *impur* de cet alcool *impur ;* l'éther acétique.

« Ces caractères, ajoute M. Berthelot, ne laissent, je crois, aucun doute sur la nature du liquide pré-« paré avec le gaz oléfiant ».

Aucun doute en effet ; tout est correct.

Ce travail a été suivi, dans le même mémoire, d'une étude sur la synthèse de l'alcool propylique (v. p. 32, § 26).

Pour ne pas nous exposer à des redites nous serons bref sur ce point.

Ici on nous présente un corps *impur* bouillant à 81°-82° et identique, d'après M. Berthelot, avec l'alcool propylique bouillant à 96° que Chancel avait découvert deux ans auparavant (1853) [2].

Ecart de 15 degrés. Peu importe ; le jeune préparateur conclut à l'identité.

Même remarque sur l'éther propylacétique qui bout « seulement vers » 90°. Ecart de 12 degrés avec le véritable point d'ébullition.

Simple remarque. Si au lieu de se contenter de ces « à peu près » et de ces « seulement vers » M. Berthelot avait présenté un travail sérieux, il aurait trouvé l'alcool isopropylique qu'il avait entre les mains *sans le savoir*.

C. Friedel au moment où il découvrit ce corps par hydrogénation de l'acétone en fit l'observation à M. Marcelin Berthelot qui reconnut son erreur.

« D'après la comparaison, qu'à la demande de l'auteur, M. Berthelot a faite de cet alcool avec celui « qu'il avait dérivé lui-même du propylène les deux produits posséderaient plusieurs propriétés iden-« tiques [3]. »

C. Friedel, chimiste « autorisé », savait du reste à quoi s'en tenir sur la valeur des prétentions de M. Marcelin Berthelot, au sujet de la synthèse de l'alcool éthylique [4].

« Si l'alcool, dit-il, peut se dédoubler en éthylène et eau, il peut inversement être reconstitué par « l'union de ces deux corps non pas directement, mais par l'intermédiaire de l'acide sulfurique. »

« Hennell a obtenu de l'acide sulfovinique par l'action de l'acide sulfurique sur l'éthylène.

« Le même chimiste (Hennell) a reconnu que l'acide sulfovinique chauffé avec de l'eau, se dédouble « en alcool et acide sulfurique.

« Il a négligé de tirer, toutefois, la conclusion de ces faits remarquables et c'est à M. Berthelot qu'on « doit de les avoir rapprochés et étudiés d'une manière complète. »

Cette dernière phrase avait pour but de corriger quelque peu la brutalité du fait que C. Friedel osait révéler aux chimistes français de son époque.

C. Friedel, en effet, ne pouvait oublier que la découverte de Hennell datait du premier quart du IXe siècle, et qu'à l'aurore de la Chimie il était manifestement impossible d'avoir des idées générales.

Plus tard, des conclusions se sont imposées à l'esprit des chimistes, après les travaux de Dumas, Boullay, Peligot, etc., M. Marcelin Berthelot, toujours à l'affût, a su en tirer habilement parti.

Mais le fait décisif, irréfutable, vient d'être mis en lumière et suffit à notre démonstration.

(1) Il s'est trouvé à l'époque où le mémoire de M. Berthelot parut, un industriel, que nous connaissons et qui vit encore, très emballé sur la question Son essai aboutit à un désastre. mais il fut à jamais guéri de l'idée qu'il avait pu se former, sur l'efficacité des secousses Berthelot en industrie.

(2) Chancel. — *Recherches sur l'alcool propionique, C. R.*, XXXVII, 410 (1853).

(3) *Rep. Chim. pure*, IV, 351-353 (1862) et V, 247 (1863). — (4) *Dict. Wurtz*, I, 105.

Faraday et Hennell ont découvert : 1° la combinaison du gaz éthylène avec l'acide sulfurique ; c'est-à-dire l'acide sulfovinique ; 2° le dédoublement de cet acide en alcool et acide sulfurique par distillation avec l'eau. En un mot ils ont opéré la synthèse de l'alcool éthylique en partant de l'hydrogène bicarboné.

En vain M. Marcelin Berthelot s'élève-t-il contre le vague et l'imprécision que présenteraient les mémoires de Faraday et Hennell.

Qu'il dénie alors à Scheele le mérite d'avoir en 1787 isolé et différencié, sans analyses, l'acide citrique de l'acide tartrique !

Qu'il refuse à Pelletier et Caventou la gloire d'avoir isolé en 1820 la quinine ! Eux non plus n'ont pas fait l'analyse du corps dont la découverte les a rendus célèbres !

Nous avons mis *in extenso* les pièces du procès sous les yeux du public « *compétent* ». Nous avons donné l'avis pour ou contre d'autorités invoquées ou cachées — surtout cachées — par M. Marcelin Berthelot.

Il y a là un faisceau de preuves irrésistibles qui doit briser définitivement les audacieuses prétentions de l'ancien préparateur du Collège de France.

Conclusions

M. P. Fritzsche dans le *Journal für praktische Chemie*, 1902, p. 597 (1) examinant, comme nous l'avons fait la légende que M. Marcelin Berthelot avait créée à propos de la synthèse de l'alcool, terminait ainsi son article :

« Quelque trente années plus tard, M. Berthelot institue des recherches sur l'action de l'éthylène sur l'acide sulfurique. Il développe les mêmes idées que Hennell sur le rapport entre l'éthylène et l'alcool, mais IL EVITE AVEC SOIN de renvoyer le lecteur aux travaux de cet auteur tout en étant d'ailleurs très prodigue de citations bibliographiques. Le fait que les travaux de Hennell NE LUI SONT PAS RESTÉS INCONNUS ressort de ce que, page 396 de sa note, il mentionne dans le texte, entre parenthèses, le nom de Hennell en parlant de l'acide sulfurique étendu. Mais ce que Hennell avait à voir dans l'acide sulfovinique, ce qu'il a fait dans ce domaine et où il a publié ses travaux, le lecteur n'apprend rien à ce sujet. »

« A l'époque où M. Berthelot a exécuté ses recherches sur l'éthylène, il était absolument nécessaire — POUR NE PAS DONNER PRISE A LA MALVEILLANCE — d'exposer les idées de Hennell et de citer directement son travail. »

C'est ce que Thénard, rapporteur, avait bien prévu lorsque présentant le travail du préparateur au Collège de France, à l'Académie des Sciences, il s'exprimait ainsi (2) :

« ON SAIT que l'acide sulfurique concentré a la propriété d'absorber le bicarbure ou gaz oléfiant ; que dans cette absorption, il se forme d'après Faraday un acide que Hennell a regardé comme l'acide sulfovinique et que de l'acide sulfovinique étendu d'eau on peut extraire de l'alcool par la distillation. »

« Les nouvelles observations de M. Berthelot, ajoute Thénard, CONFIRMENT CE FAIT REMARQUABLE. »

Telle fut la présentation faite par Thénard qui donnait le travail de M. Marcelin Berthelot comme une simple confirmation de la synthèse de l'alcool exécutée par Faraday et Hennell de 1821 à 1828. Aussi M. Berthelot s'est-il toujours gardé de faire la moindre allusion à la présentation de Thénard.

Les documents suivants permettront de juger en pleine connaissance de cause M. Marcelin Berthelot dans la question de la synthèse de l'alcool. Lorsque Thénard fut disparu, l'ancien préparateur au Collège de France dissimula soigneusement la vérité aux chimistes français ; il leur laissa croire, en entourant sa prétendue découverte de grotesques secousses, pendant près de quarante ans, qu'il était l'auteur de la synthèse de l'alcool, alors que, vérification faite, on s'aperçoit, sans étonnement connaissant l'homme, qu'il a débuté dans la carrière scientifique par un véritable plagiat qui, lui ayant réussi, devait être suivi de beaucoup d'autres.

(1) *Monit. Scient.*, septembre 1902, p. 647. (2) *Comptes rendus*, XL, 222 (1855).

On the mutual action of sulphuric acid and alcohol with observation on the composition and properties of the resulting compound.

By Henry Hennell, chemical operator at apothecaries' Hall. Communicated by W. T. Brande Esq. Sec. R. S.

Reed March 9 (1826), Philosophical Transactions of the Royal Society of London T. 116, p. 240 (1826).

1. — The following experiments were originally undertaken with the view of ascertaining the nature of that singular product of the distillation of sulphuric acid and alcohol which has long been known in the pharmaceutical laboratory under the name of oil of wine, and which has generally been regarded by chemists as a modification of sulphuric ether.

2. — The results however of my inquiries have led me to very different conclusions and induce me to regard it as a hitherto undescribed compound of sulphuric acid and carbon and hydrogen ; the latter elements existing in the same proportions as in olefiant gas, and exerting a peculiar saturating power in respect to the acid.

3. — I have also ascertained that hydrocarbon, with an additionnal proportion of sulphuric acid, affords a compound which is capable of uniting with salifiable bases and a forming a distinct series of products of oil of wine.

4. — As I originally considered the elements of oil of wine to be the same as those of ether, I endeavoured to ascertain their relative proportions by passing its vapour over red hot oxide of copper in a glass tube in the apparatus contrived for such decompositions by Dr Prout and M. Cooper (Trans. Soc. Arts XLI, p. 56).

5. — In these experiments I always obtained, along with the other products, a considerable proportion of sulphuric acid, and afterwards upon washing the contents of the tube with water upon a filter, it was of a bleuish tint and held sulphate of copper in solution ; a result which I could not readily account for, as every precaution had been taken to free the oil of wine which I used from all adhering sulphurous and sulphuric acid.

6. — I now added a few drops of the same oil of wine to a solution of muriate of baryta and gently heated the mixture when not the slightest cloudiness was pcoduced although litmus paper indicated the existence of a free acid ; out npon evaporating the mixture a precipate fell, when it became concentrated, and on boiling it to dryness, a considerable quantity of sulphate of baryta was found in the residue : it became evident therefore that the sulfuric acid was in the same state of combination which prevented its nsual action upon tests, or that its elements were in some peculiar state of arrangement in the oil of wine.

Sur l'action mutuelle de l'acide sulfurique et de l'alcool et observation sur la composition et les propriétés du composé qui en dérive, par Henry Hennell préparateur de chimie au college des pharmaciens. Lu le 9 mars 1826.

Communiqué par W.-T. Brande Esq. Sec. R. S. Lu le 9 mars 1826.

Philosophical Transactions of the Royal Society of London t. CXVI, p. 240, (1816).

1. — Les expériences qui suivent ont été tout d'abord entreprises en vue de déterminer la nature du singulier produit qui prend naissance pendant la distillation de l'acide sulfurique et de l'alcool. Ce corps connu depuis longtemps, dans les pharmacies sous le nom *d'huile de vin* a été jusqu'à présent regardé par les chimistes comme une modification de l'éther sulfurique.

2. — Les résultats de mes recherches m'ont conduit a des conclusions toutes différentes qui me portent à penser que ce corps jusqu'ici non décrit est un composé d'acide sulfurique, de carbone et d'hydrogène ; ces derniers éléments existant dans les mêmes proportions que dans le gaz oléfiant et exerçant un pouvoir de saturation particulier en ce qui touche l'acide.

3. — J'ai également déterminé que l'hydrocarbure par une addition d'acide sulfurique, forme un composé qui est capable de s'unir avec les bases salifiables et de fournir une série de produits distincts de l'huile de vin.

4. — Comme, je pensais que les éléments de l'huile de vin devaient être les mêmes que ceux de l'éther, j'ai essayé d'établir leurs proportions relatives en faisant passer sa vapeur sur de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge, dans un tube en verre semblable à celui qui est employé par le Dr Prout, et M. Cooper dans l'appareil qu'ils ont imaginé pour des décompositions semblables. (*Trans. Soc. Arts.*, t. XLI, p. 56).

5. — Dans ces expériences, j'ai toujours obtenu (sans tenir compte d'autres produits) une quantité considérable d'acide sulfurique.

En lavant avec de l'eau, sur un filtre, le contenu du tube, j'ai trouvé que le liquide, à teinte bleuâtre, contenait du sulfate de cuivre en solution.

Je ne puis me rendre compte de ce résultat, car, toutes les précautions avaient été prises pour purifier l'huile de vin mise en œuvre, de toutes traces d'acides sulfureux et sulfurique.

6. — J'ajoutai alors, à quelques gouttes de la même huile de vin, une solution de muriate de baryte. Aucun trouble ne s'est produit bien que le papier de tournesol indiquait la présence d'un acide libre. Mais par évaporation et concentration du liquide un précipité s'est formé. En faisant bouillir jusqu'à siccité, on put constater dans le résidu la présence d'une quantité considérable de sulfate de baryte. Il est donc évident, que l'acide sulfurique se trouvait dans un état tel, qu'il ne pouvait y avoir d'action sur les réactifs, ou bien que ses éléments étaient arrangés d'une façon particulière dans l'huile de vin.

7. — To determine the quantity of sulphuric acid thus elecited, I boiled 200 grains of very carefully prepared oil of wine, free from all trace of acid, with a solution of caustic potassa to dryness; the residue was heated red hot and dissolved in water, the excess of potash being slightly supersaturated with dilute nitric acid; muriate of baryta was then added as long as it formed a precipitate, and 218,2 grains of sulfate of baryta were thus obtained. A repetition of this experiment gave the same results, so that we may conclude upon the presence of 74 grains of sulphuric acid in 200 grains of oil of wine.

8. — In resuming the analysis of oil of wine by ignited oxide of copper, I found it necessary to mix it perfectly with the greater part of the oxide employed, otherwise, as in the first experiment, sulphurous acid was formed in consequence of the perfect reduction of a portion of oxide, and the action of the metal thus reduced upon the sulphuric acid. With this precausion several experiments were perfomed the results of which were very uniforme and as follows : 2,08 grains of oil of wine carefully free from all adhereting moisture by quick lime, were properly mixted with 200 grains of oxide of copper, and subjected with due precautions to a red heat in the apparatus formerly adverted to : the products were 8,8 cubic inches of carbonic acid gas and 1,54 grains of water and these are equivalent to 0,171 of a grain of hydrogen and 1 118 grain of carbone.

100 grains therefore of oil of wine would afford:

Hydrogen	8,30
Carbon	53,70

and the deficiency of 38 grains must be reffered to sulphuric acid, a conclusion which is verified by the former experiment with solution of potassa in which the proportion of that acid is shown to lee 37 %. We may, I think therefore conclude the above estimate to be near the truth, and the results as respects the carbon and hydrogen approximate nearly to the proportionnal quantity 6 and 1.

9. — From the above experiment however we can only infer the composition of the hydrocarbon which is combined vith and neutralises the sulphuric acid, for in all the specimens of oil of wines which I have examined, I have found a variable quantity of hydrocarbon held in solution, part of which spontaneously separates in a cristallin form when it has been kept for some time or when exposed to cold, but he whole of which I have not yet devised any means of separating; this dissolved hydrocarbon, however as future experiments will show, appears to be composed of single proportionals of its elements; we must therefore have recourse to other experiments to determine the actual weight of hydrocarbon in its neutral or atome compound with sulphuric acid.

10. — Having thus far made out the composition of oil of wine, I examined more carefully what had taken place during its action upon heated solutions of muriate of baryta and potash, in which case, as I have already observed, an acid had been formed not capable of precipitating baryta.

7. — Afin de déterminer la quantité d'acide sulfurique, j'ai traité à siccité 200 grains d'huile de vin, soigneusement préparée et purifiée de toute trace d'acide, par une solution de potasse. Le résidu fut chauffé jusqu'au rouge puis dissout dans l'eau; l'excès de potasse fut sursaturé avec de l'acide nitrique dilué puis on additionna avec du muriate de baryte jusqu'à cessation de précipité. On obtint ainsi 218,2 grains de sulfate de baryte. Une expérience faite en double a donné les mêmes résultats, de sorte que, nous pouvons conclure à la présence de 74 grains d'acide sulfurique dans 200 grains d'huile de vin.

8. — En refaisant l'analyse de l'huile de vin, par l'oxyde de cuivre en ignition, j'ai trouvé qu'il était nécessaire de le mélanger avec la plus grande partie de l'oxyde employé, autrement, comme dans la première expérience il se forme de l'acide sulfureux; conséquence de la réduction complète d'une portion de l'oxyde puis de l'action du métal ainsi réduit sur l'acide sulfurique. Avec cette précaution, j'ai obtenu des résultats concordants et qui sont les suivants : 2,08 grains d'huile de vin parfaitement desséchée au moyen de la chaux vive furent convenablement mélangés avec 200 grains d'oxyde de cuivre et soumis avec les précautions requises à la chaleur rouge dans l'appareil dont il a été parlé plus haut. On obtint ainsi, 8,8 pouces cubes de gaz acide carbonique, et 1,54 grain d'eau, qui équivalent a 0,171 grain d'hydrogène et a 1,118 grain de carbone.

100 grains d'huile de vin donneront donc :

Hydrogène.	8,30
Carbone	53,70

La perte de 38 grains doit être mise sur le compte de l'acide sulfurique, fait qui est vérifié par l'expérience précédente avec la solution de potasse, expérience dans laquelle la proportion de cet acide se trouve être de 37 %. Nous pouvons donc, je pense, conclure que l'estimation ci-dessus est bien près de la vérité et que les résultats en ce qui touche le carbone et l'hydrogène se trouvent être approximativement dans la proportion de 6 à 1.

9. — De l'expérience précédente nous pouvons inférer la composition de l'hydrocarbure qui est entré en combinaison et neutralise l'acide, car dans tous les échantillons d'huile de vin que j'ai examinés, j'ai trouvé une quantité variable d'hydrocarbure dissout, dont une portion s'était séparée spontanément au bout de quelque temps ou bien par l'action du froid sous forme cristalline. Je n'ai pas encore trouvé de méthode de séparation de ces corps.

L'hydrocarbure dissout, néanmoins, se montrera dans les expériences futures comme un composé dont les éléments sont dans des proportions simples; nous devons donc avoir recours à d'autres essais pour déterminer le poids véritable d'hydrocarbure qui entre dans le composé atomique, neutre avec l'acide sulfurique.

10. — Ayant établi la composition de l'huile de vin, j'ai examiné plus soigneusement ce qui avait pris naissance pendant son action avec des solutions chauffées de muriate de baryte et de potasse, dans lequel cas, comme je l'ai déjà observé, un acide avait pris naissance qui était incapable de précipiter la baryte.

11. — 200 grains of oil of wine were placed in a flask with 5 or 6 ounces of water, and the flask set in a vessel of boiling water for an hour; precipitated carbonate of baryta was then added, and immediately dissolved with effervescence; about 90 grains of carbonate were required to neutralize the acid formed: the solution formed and set to evaporate soon became acid, and sulphate of baryta precipitated 200 grains more oil of wine were treated in the same way but instaed of evaporating the baryta solution, it was precipitated by carbonate of potash; the potash solution evaporated at a temperature of 150° until it cristallized, remained perfectly neutral: the crystals were thin plates, note unlike chlorate of potash, greasy to the touch, very soluble in water and alcohol, burning when heated with a flame like that the ether, and leaving an acid sulphate of potash.

12. — A few grains of these crystals were heated in a tube, when they fused, swelled up and gave off a dense white vapour, which condensed into a oil like fluid smelling strongly of sulphurous acid; the result salt was an acid sulphate of potash.

13. — The following experiments were now undertaken with a view of more accurately determining the composition of the cristalline salt.

20 grains of the cristals being heated to redness left 10,56 grains of sulphate of potash, equal to 4,8 sulphuric acid; 5,76 potash.

20 grains were dissolved in a solution of caustic potash, boiled to dryness, heated red hot, when cold dissolved in distilled water, the excess of potash saturated by nitric acid, and the solution added to one of muriate of baryta; 28 grains of sulphate of baryta were obtained very nearly equal to 9,6 sulphuric acid; the salt therefore contained twice the quantity of sulphuric acid requieréd to form a neutral sulphate with the potash or two proportionnals.

14. — In order to ascertain the proportions of the remaining elements of the salt 5 grains were heated with oxide of copper; 5,5 cubic inches of carbonic acid gas, and 1,4 grains of water were collected. Several of these experiments were made with similar results; 20 grains of the salt had been found to contain:

5,76 potash
9,60 sulphuric acid.

5 grains therefore must have contained:

Potasse	1,440
Sulphuric acid	2,400
5,5 cubic inches carbonic acid gaz contain carbon	0,699
The water obtained was	1,400
	5,939

making an excess over the 5 grains employed of 0,939 of a grain. If this excess be oxygen furnished to hydrogen to form part of the water obtained and such a view is confirmed by the loss of weight of the tube and its content after the ope-

11. — 200 grains d'huile de vin ont été versés dans un flacon qui contenait 5 ou 6 onces d'eau et le tout fut mis au bain-marie pendant une heure. On précipita ensuite par du carbonate de baryte qui se dissolvait immédiatement avec effervescence; il fallut environ 90 grains de carbonate pour neutraliser l'acide formé. La solution mise à évaporer devint bientôt acide et du sulfate de baryte fut précipité.

Plus de 200 grains d'huile de vin furent ainsi traités par la même méthode, mais au lieu d'évaporer la solution barytique, on précipitait par le carbonate de potasse. La solution potassique évaporée à 150° jusqu'à cristallisation restait parfaitement neutre; les cristaux se présentaient sous forme de tables minces assez semblables au chlorate de potasse, mais au toucher gras, très solùbles dans l'eau et dans l'alcool, brûlant comme de l'éther lorqu'on l'approche d'une flamme et laissant comme résidu un sulfate acide de potasse.

12. — Quelques grains de ces cristaux furent chauffés dans un tube jusqu'à fusion Il se boursoufflèrent et donnèrent de denses fumées blanches qui se condensèrent sous forme huileuse en dégageant une odeur sulfureuse. Le résidu salin était représenté par un sulfate acide de potasse

13. — Les essais suivants furent entrepris pour déterminer avec plus d'exactitude la composition de la partie cristalline.

20 grains de ces cristaux chauffés au rouge ont laissé comme résidu, 10,56 grains de sulfate de potasse, représentant 4,8 d'acide sulfurique et 5,76 de potasse.

20 grains furent dissous dans une solution de potasse caustique, soumis à l'ébullition jusqu'à siccité, chauffé au rouge, puis après refroidissement le résidu était dissous dans l'eau distillée. L'excès de potasse était neutralisé par l'acide nitrique et la solution était ajoutée à une dissolution de muriate de baryte; on obtint ainsi 28 grains de sulfate de baryte représentant à peu de chose près 9,6 d'acide sulfurique. Le sel contenait donc la quantité d'acide sulfurique requise pour former un sulfate neutre avec deux équivalents de potasse.

14. — Afin d'établir les proportions des éléments du sel; 5 grains du dit sel furent chauffés avec de l'oxyde de cuivre; 5,5 pouces cubes de gaz carbonique et 1,4 grain d'eau furent recueillis; des expériences répétées ont donné de semblables résultats; 20 grains de sel contenaient donc:

5,76 de potasse
9,60 d'acide sulfurique.

5 grains doivent contenir:

Potasse	1,440
Acide sulfurique	2,400
5,5 pouces cubes de gaz carbonique (carbone)	0,699
L'eau obtenue	1,409
	5,939

donnant un excès de 0,939 sur les 5 grains employées.

Cet excès est de l'oxygène fourni à l'hydrogène pour former une partie de l'eau, le fait semble être confirmé par la perte de poids du contenu du tube après l'opération. Ceci représenterait 0,1174 de grain d'hydrogène ou 1,05 grain d'eau. Sur la

ration, it will give of hydrogen 0,1174 of a grain, and of water so formed 1,05 grains ; this deduced from the whole quantity of water obtained leaves 0,35 of a grain water of cristallization.

100 grains would therefore be composed of :

Potash	28,84
Sulphuric acid	48,84
Carbon	13,98
Hydrogen	2,34
Water	7,00
	101,00

These numbers indicate nearly one proportional of potash, two of sulphuric acid, four of carbon, four of hydrogen and it would appear that in these salts the four proportionals of carbon with the four of hydrogen are saturating one of sulphuric acid.

15. — I am able at present to account the difference between the quantity of water and a proportional number, every precausion having been taken in these experiments to insure accuracy. Several attemps were made to procure an anhydrous salt but without success, in consequence of the facility with which these acids and other compounds decompose.

16. — The resemblance of these salts to the sulfovinates induce me to suppose they might be similar in composition, I therefore prepared some sulphovinate of potash. Its cristalline form was the same as that of the salt obtained from oil of wine, and upon examination it proved in all respects similar.

17. — 440 grains of sulphuric acid were mixed with an equal weight of alcohol of specific gravity 820; the mixture when cold was diluted with water and saturated by carbonate of soda partially dried, of which required for saturation 398 grains while 440 grains of sulphuric acid not mixed with alcohol saturated 555 grains of the same carbonate of soda, so that 2/7 of the acid had been saturated by the alcohol.

18. — 440 grains of sulphuric acid mixed with its own weight of alcohol, as before and then poured into a solution of acetate of lead, 542 grains of sulphate were precipitated.

The same quantity of sulphuric acid unchanged by alcohol gave 1 313 grains of sulphate of lead ; thus 4/7 of the sulphuric acid had lost its power of precipitating oxide of lead from ito solutions ; it had in fact been converted into sulphovinic acid.

19. — M. Vogel who has particularly described some of these salts, and I believe also M. Gay-Lussac have supposed that this loss of saturating power arises from the formation of hyposulphuric acid, and that the hyposulphates and sulphovinates only differ in the latter containing some ethereal oil, which in some way acts the part of water of cristallization. It is evident that the properties of oil of wine cannot be thus explained ; and it appears to me more probable that the power of combination which hydrocarbon is shown to be possessed of in oil of wine, is effec-

quantité totale d'eau on aurait ainsi 0,35 d'eau de cristallisation.

100 grains seraient donc composés :

Potasse	28,84
Acide sulfurique	48,84
Carbone	13,98
Hydrogène	2,34
Eau	7,00
	101,00

Ces nombres indiquent à peu près un équivalent de potasse, deux d'acide sulfurique, 4 de carbone et 4 d'hydrogène. Il semble que dans ces sels les 4 équivalents de carbone ainsi que les 4 d'hydrogène saturent un d'acide sulfurique.

15. — Je puis donc maintenant établir la différence entre la quantité d'eau et un nombre proportionnel, toutes les précautions ayant été prises dans ces expériences pour assurer la plus grande précision. Des essais ont été tentés pour préparer un sel anhydre ; mais sans succès à cause précisément de la facilité avec laquelle ces acides et leurs composés se décomposent.

16. — La ressemblance de ces sels, avec les sulfovinates m'avait fait supposer qu'ils devaient être identiques ; j'ai donc préparé du sulfovinate de potasse. Sa forme cristalline était la même que celle du sel obtenu en passant par l'huile de vin et l'examen a prouvé leur identité.

17. — 440 grains d'acide sulfurique furent mélangés avec poids égal d'alcool d'une densité de 820. Le mélange refroidi fut étendu d'eau puis saturé par du carbonate de soude en partie desséché. Il en fut employé 398 grains alors que l'acide sulfurique qui n'a pas été mélangé à l'alcool en exige 555 grains ; de sorte que 2/7 de l'acide avaient été saturés par l'alcool.

18. — 440 grains d'acide sulfurique mélangés avec un égal poids d'alcool comme ci-dessus, puis versés dans une solution d'acétate de plomb, ont fourni par précipitation 542 grains de sulfate.

La même quantité d'acide sulfurique pur, donne 1 313 grains de sulfate de plomb ; il s'en suit que, les 4/7 de l'acide sulfurique ont perdu leur pouvoir de précipiter l'oxyde de plomb de ses solutions ; ils ont été convertis en acide sulfovinique.

19. — M. Vogel, qui a décrit quelques uns de ces sels — et je crois aussi, M. Gay-Lussac — ont supposé que la perte de pouvoir saturant était dûe à la formation d'acide hyposulfurique ; et que les hyposulfates et les sulfovinates diffèrent seulement en ce que les derniers contiennent un peu d'huile éthérée qui influe sur l'eau de cristallisation. Il est évident que les propriétés de l'huile de vin ne peuvent pas être ainsi expliquées ; il me semble qu'il est plus probable, que le pouvoir de combinaison montré par l'hydrocarbure appartient à l'huile de vin : l'effet est perçu ainsi qu'il a été

tive in neutralizing half the acid of the salts formed from it, as before described.

20. — It only now remains to examine the hydrocarbon in the states in which it has been obtained separate from its combinations.

When oil of wine is heated in a solution of potash, or if heated in water merely, the excess of hydrocarbon above the necessary to constitute the acid, forming the salts, I have described, is liberated in the form of an oil, not unlike in appearance castor oil, having but little fluidity when cold, and in some cases partially cristallizing when gently heated it is beautifully bright, of an amber colour; the vapour has an agreable pungent and aromatic smell; it evaporates at a temperature a little above that the boiling water; burns with a brillant flame, throwing off some carbon; its specific gravity is about 9 water being 10; it is insoluble in water, very soluble in ether somewhat less in alcohol.

21. — Several analytical experiments were made upon this substance with similar results when decomposed by oxide of copper. 0,72 of a grain gave 4,85 cubic inches of carbonic acid gas are equal to 0,6164 of a grain of carbon and the 0,85 of a grain of water to 0,09444 of a grainof hydrogen. 100 parts should therefore be composed of:

Carbon	85,610
Hydrogen.	13,116
	98,726

There is here some trifling loss; if that be supposed to be hydrogen, this oily matter is precisely similar in the proportions of its elements to olefiant gas.

22. — The crystals which spontaneously separate from oil of wine next examined; they were prismatic, and resembled precisely in all their solid forms the fluid substances just described. They fused at a temperature a little above that the boiling water. After puryfying a portion by pressing them in blotting paper to removed any adhering oil of wine, several experiments were made upon of a grain each; 6,46 cubic inches of carbonic acid gas; 1,21 grain of water were obtained; the 6,46 cubic inches of carbonic acid equal 0,82106 grain of carbon and the 1,21 grain of water equal 0,13444 grain of hydrogen.

The carbon and hydrogen are here very nearly in single proportionals, but there it great loss I believe: this may be partly attributed to oil of wine still adhering, but of what I am not at present able to satisfay myself, my stock of crystals being exhausted.

23. — One mentioning these results to Mr Faraday he gave me some sulphuric acid which has been exposed to olefiant gas during of his experiments on the product of the decomposition of oil by heat. It has absorbed about 80 times its volume of the gas, acquired a deep brown colour, and smell resembling oil of wine. It was saturated by carbonate of potash carefully evaporated to dryness, and the dry mass digested in alcohol. A

dit plus haut par la neutralisation de la moitié de l'acide des sels :

20. — Il reste maintenant à examiner l'hydrocarbure à l'état dans lequel il se trouve séparé de ses combinaisons.

Lorsque l'huile de vin est chauffée avec une solution de potasse ou simplement avec de l'eau l'hydrocarbure qui se trouve en excès, par rapport à la quantité nécessaire pour former l'acide des sels que j'ai déjà décrits, cet hydrocarbure, dis-je, se trouve libéré sous la forme d'une huile — ressemblant à l'huile de ricin — peu fluide lorsqu'elle est froide et dans quelques cas se cristallisant en partie. Lorsqu'on la chauffe légèrement elle offre l'aspect d'une huile claire à couleur ambrée. Sa vapeur a une odeur aromatique agréable. Elle se réduit en vapeur à une température un peu au-dessus du point d'ébullition de l'eau. Elle brûle avec une flamme brillante, fuligineuse. Densité 9 l'eau étant 10. Elle est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'éther, un peu moins dans l'alcool.

21. — On a fait plusieurs analyses concordantes de ce corps, à l'aide de l'oxyde de cuivre, 0,72 de grain a donné 4,85 pouces cubes de gaz carbonique, soit 0,6164 de grain de carbone, 0,85 de grain d'eau également 0,09444 de grain d'hydrogène 100 parties seront donc représentées par :

Carbone	85,610
Hydrogène.	13,116
	98,726

Il y a ici une petite perte, dûe probablement à l'hydrogène. Cette substance huileuse offre précisément la même composition centésimale que le gaz oléfiant.

22. — Les cristaux qui se séparent spontanément de l'huile de vin ont été ensuite examinés. Ils sont prismatiques et sauf la forme solide ils présentent tous les caractères du corps liquide qui vient d'être d'écrit. Ils fondent à une température un peu au-dessus du point d'ébullition de l'eau. Ces cristaux furent purifiés par pressage entre des doubles de papier buvard afin d'enlever l'huile de vin adhérente.

Plusieurs analyses furent faites sur un grain; elles ont donné 6,46 pouces cubes de gaz carbonique; 1,21 grain d'eau.

Les 6,46 pouces cubes d'acide carbonique représentent 0,82106 grain de carbon. Le 1,21 grain d'eau égale 0,13444 grain d'hydrogène.

Ici le carbone et l'hydrogène se trouvent dans des proportions simples, mais nous avons à constater une grande perte qui, je crois, doit-être attribuée à l'huile de vin encore adhérente.

Je ne puis poursuivre cette expérience, mon stock de cristaux étant épuisé.

23. — Lorsque j'exposai ces résultats à M. Faraday il me remit une certaine quantité d'acide sulfurique qui avait été soumis à l'action du gaz oléfiant au moment où il procédait à ses expériences sur la décomposition de l'huile par la chaleur.

Cet acide avait absorbé 80 fois son volume de gaz, sa couleur avait viré au brun foncé et son odeur rappelait celle de l'huile de vin. Il fut saturé par le carbonate de potasse, soigneusement

small quantity of a salt was obtained from the alcoholic solution having the cristallin form and general characters of the salt I have described.

24. — Thus it would appear that hydrocarbon constituted of single proportionals, or 6 carbon and 1 hydrogen by weight has the power of combining with sulphuric acid; and that whether it be evolved and then combined, as in the case of olefiant gas, or its elements separated from other compounds as from alcohol, it forms precisely the same combination sulphovinic acid. It further appears, that oil of wine is a perfectly neutral compound of sulphuric acid and hydrocarbon, and that it is resolvable by various processes into sulphovinic acid, during which it loses hydrocarbon, and acquires a saturating power equivalent to only half the natural power of the sulphuric acid it countains.

The remaining hydrocarbon enters with it into salines combinations, and is there equivalent in saturating power to the quantity of base taken up. The proportions of hydrocarbon which in this way replaces bases being four proportionals, or 24 carbon, 4 hydrogen.

On the mutual action of sulphuric acid and alcohol and on the nature of the process by which ether is formed.

By Henry Hennell Esq. communicated by William Thomas Brande Esq. F. R. S. Read Inne 19 (1828).

Philosophical Transactions of the Royal Society of London. T. 118, p. 365 (1828).

1. — I was sometime engaged in a investigation of the nature of oil of wine and of the salts called sulphovinates; the results I obtained were considered of sufficient importance to be honoured with a place in the *Philosophical Transactions*.

2. — The oil of wine and sulphovinic acid are substances produced during the mutual action of sulphuric acid and alcohol in the well known process adopted for the preparation of éther; and an important with me during the above investigations and since that time, has been to develope the particular changes which take place when ether is formed from sulphuric acid and alcohol.

3.— I perceive by the *Annales de chimie* for november last that MM. Dumas and Boullay, have been engaged on the same subject, and have experimented on and considered, not only the formation o fether, but also the nature of sulphovinates and as the supposed though incorrectly of oil of wine [1].

4. — That our results with regard to sulphovi-

(1) The substance which these gentlemen operated upon appears, from their own account of its preparation, to have been the hydrocarbon separable from oil of wine by the action of alcalies and not that peuliar substance which has hitherto been called oil wine.

évaporé à siccité et le résidu sec mis en digestion avec de l'alcool. De cette solution alcoolique on retira une petite quantité de sel dont la forme cristalline et toutes les propriétés concordaient avec celles du sel que j'ai décrit plus haut.

24. — Il apparait donc que l'hydrocarbure est constitué dans des proportions équivalentes simples — 6 de carbone, 1 d'hydrogène en poids — que cet hydrocarbure à la propriété de se combiner avec l'acide sulfurique et que soit qu'il ait été produit par dégagement puis combiné — comme dans le cas du gaz oléfiant — soit que ses éléments aient été séparés d'autres composés — cas de l'alcool — il forme précisément le même composé, c'est-à-dire, l'acide sulfovinique.

Il apparaît, en outre, que l'huile de vin est un composé parfaitement neutre d'acide sulfurique et d'hydrocarbure et que par divers procédés on peut le résoudre en acide sulfovinique et hydrocarbure. Que cette huile acquiert un pouvoir de saturation équivalent à seulement la moitié du pouvoir ordinaire de l'acide sulfurique qu'il contient.

L'hydrocarbure qui entre en combinaison dans les combinaisons salines a un pouvoir de saturation égal à celui de la base. Les proportions d'hydrocarbure qui prend la place des bases est de 4 équivalents ou 24 de carbone et 4 d'hydrogène.

Sur l'action mutuelle de l'acide sulfurique et de l'alcool et sur le mode de formation de l'éther qui prend naissance. Par Henry Hennel Esq. communiqué par William Thomas Brande Esq. F. R. S.

Lu le 19 juin (1828).

Philosophical Transactions of the Royal Society of London. T. 118, p. 365 (1828).

1. — Depuis quelque temps, je suis engagé dans des recherches touchant la nature de l'huile de vin et sur celle des sels appelés sulfovinates Les résultats que j'ai obtenus ont été considérés comme suffisamment importants pour avoir l'honneur de prendre place dans les *Philosophical Transactions.*

2. — L'huile de vin et l'acide sulfovinique, sont des substances produites pendant la réaction de l'acide sulfurique sur l'alcool et également pendant la préparation bien connue de l'éther. Mon but, pendant les recherches précédentes et depuis cette époque, a été de mettre en lumière, les changements particuliers ou plutôt le vrai mécanisme de la réaction, lorsque l'éther est formé en partant de l'acide sulfurique et de l'alcool.

3. — J'ai lu dans les *Annales de Chimie* de novembre dernier, que MM. Dumas et Boullay, s'étaient occupés du même sujet non seulement au point de vue de la formation de l'éther, mais aussi sur la nature des sulfovinates et qu'ils supposent, à tort, être de l'huile de vin [1].

4. — Que nos résultats, en ce qui touche les

(1) La substance sur laquelle ces messieurs ont opéré, paraît, d'après ce qu'ils disent eux-mêmes dans leur note, être l'hydrocarbure séparé de l'huile de vin, par l'action des alcalis et non ce corps spécial qui a été jusqu'à présent appelé huile de vin.

nates, and oil of wine differ, may be seen from the published accounts ; and there is not less difference betwenn their conclusions with regard to etherification, and the results I have obtained which I have now to describe.

5. — When alcohol and sulphuric acid, in equal weights are put together without the application of any heat beyond that generated du ring the mixture, the most abundant and important product is sulphovinic acid, above one half of the sulphuric acid being converted into that peculiar acid by union with hydrocarbon [1].

6. — But, when such a mixture containing so large a proportion of sulphovinic acid is distilled, the most important product is a new substance namely ether, and the sulphovinic acid disappears.

7. — The question which then arose were, whether the ether was formed altogether from the direct action of the remaining alcohol and sulphuric acid in the mixture, or whether the sulphovinic acid might not also assist, or wheter it might not be an essential state of the elements intermediate between the mixture of the acid and alcohol and the developpement of the perfectly formed alcohol.

8. — MM. Dumas et Boullay who have considered, the same question, or at least some of them, decide that the portions of materials which form ether, are altogether independant of those which produce sulphovinic acid : but the following facts prove in my opinion the contrary of this opinion.

9. — A portion of oil of vitriol was selected for some comparative experiments and also alcohol of specific gravity 0,820.

Fiwe hundred grains of oil of vitriol were mixed with five hundred grains of the alcohol and after forty eight hours diluted and precipitated by acetate of lead, only 616 grains of sulphate of lead were produced ; so that very nearly three fifths of the sulphric acid had become sulphovinic acid by the effect of mixture, and little more than two fiflhs remained to act as sulphuric acid upon the remaining alcohol; full two thirds of the quantity employed.

10. — Another mixture of acid and alcohol in the same proportions, and made at the same time as the above, was then dislilled until 117 grains had passed over, consisting of water, alcohol, and a portion of ether. The residue in the retort had not undergone any charring effect ; and being diluted, was precipitated by the acetate of lead : the quantity of sulphate of lead obtained, amounted to 804 grains indicating an increase in the quantity of sulphuric acid equivalent to 188 grains of sulphate of lead.

11.— A similar mixture of alcohol and sulphuric

(1) The sulphuric acid coses half its saturating power by the salts formed by the new acid are soluble.

sulfovinates et l'huile de vin diffèrent ; c'est ce qui découle même des notes qui ont été publiées. Il n'y a pas moins de différence, entre leurs conclusions, au sujet de l'éthérification, et les résultats que j'ai obtenus et que je vais maintenant décrire.

5. — Lorsque l'alcool et l'acide sulfurique sont mélangés ensemble par parties égales, sans l'aide de la chaleur autre que celle engendrée par la réaction, le produit principal, et en même temps le plus abondant, est l'acide sulfovinique ; plus de la moitié de l'acide sulfurique est converti en cet acide particulier, par suite de l'union avec l'hydrocarbure [1].

6. — Mais lorsqu'un semblable mélange — contenant une très forte proportion d'acide sulfovinique — est distillé, le produit le plus important est un nouveau corps appelé éther, en même temps que l'acide sulfovinique disparaît.

7. — La question qui se posait était, de savoir : 1° si l'éther était formé en même temps, par l'action directe de l'alcool restant, et de l'acide sulfurique contenu dans le mélange ; 2° si l'acide sulfovinique, n'entre pas lui-même en réaction ; 3° Ou bien, enfin, s'il n'y aurait pas un état particulier intermédiaire des éléments entre le mélange de l'acide et de l'alcool et le développement de l'éther parfaitement formé.

8. — MM. Dumas et Boullay, qui se sont occupés des mêmes questions, pensent que les corps qui produisent l'éther sont indépendants de ceux qui produisent l'acide sulfovinique, mais les faits suivants infirment d'après moi cette opinion.

9. — Une portion d'huile de vitriol fut mise de côté, pour procéder à des expériences comparatives. De même pour de l'alcool à 0,820 de densité.

500 grains de cette huile de vitriol, furent mélangés avec 500 grains d'alcool, puis dilués après 48 heures de contact et précipités par de l'acétate de plomb, on recueillit seulement 616 grains de sulfate de plomb ; en sorte que à peu de chose près les 3/5 de l'acide sulfurique s'étaient transformés en acide sulfovinique par l'effet du mélange. Il restait donc un peu plus des 2/5 de l'acide sulfurique qui pouvait réagir sur le restant de l'alcool ; c'est-à-dire, les 2/3 de la quantité employée.

10. — Un autre mélange d'acide et d'alcool fut fait en même temps et dans les mêmes proportions puis distillé jusqu'à ce qu'on ait recueilli 117 grains ; cette partie distillée se composait d'eau, d'alcool et d'une certaine quantité d'éther. Le résidu dans la cornue n'avait pas charbonné ; on le dilua puis il fut précipité par de l'acétate de plomb. On obtint ainsi 804 grains de sulfate de plomb indiquant une augmentation dans la quantité d'acide sulfurique équivalente à 188 grains de sulfate de plomb.

11. — Un semblable mélange d'alcool et d'acide

(1) L'acide sulfurique perd la moitié de son pouvoir saturant par cette union, et tous les sels formés par le nouvel acide sont solubles.

acid, made at the same time and in the same proportions as the two former, was then distilled until two hundred grains had been received, the greater part of which was ether; the uncharred residual matter in the retort being then diluted, was precipitated by acetate of lead as before, 986 grains of sulphate of lead were obtained.

12. — This contained nearly two thirds of the sulphuric acid first added, and the increase by distillation had been much more than one half of that which existed before the application of heat: so that during the distillation and simultaneously with the formation of ether, a quantity of sulphovinic acid had been re-converted into sulphuric acid, and the latter appeared to increase a quantity in proportion to the increase of ether in the distilled products.

13. — A similar mixture of alcohol and acid made at the same time and in the same proportions as the three former, was then distilled until two hndred grains had passed over. Two hundred grains of water were added to the content of the retort 160 grains were distilled off; a second addition of two hundred grains of water was made, and the distillation continued: a further addition of five hundred grains of water was made, and the operation continued nutil as much product had been separated as equalled the water added; the object was to separate all the ether and alcohol possible: for the purpose of ascertaining to what extent the conversion of sulphovinic acid into sulphuric could be carried.

14. — No smell of sulphurous acid was produced during the operation not did any charring of the contents of the retort occur; when precipitated by acetate of lead, 1480 grains of sulphate of lead were obtained.

15. — This is the very little short of the 1500 given by the acid when unacted upon by alcohol, and shows that nearly the whole of the sulphovinic acid had been changed back into the state of sulphuric acid, and is comptetely at variance with the opinion, that when sulphuric acid and alcohol act upon each other, hyposulphuric acid is formed.

16. — From these experiments it appeared probable that the ether was the product of the decomposition of the sulphovinic acid: but a mixture of equal weights of alcohol and sulphuric acid, a considerable quantity of unaltered acid and alcohol; for in such a mixture three fifths of the sulphuric acid would be converted into sulphovinic acid by combination with the hydrocarbon of less than one third of the alcohol employed.

I next proced to ascertain, whether, when no alcohol was present, ether would be produced. A quantity of the sulphovinate of potash was therefore prepared.

17. — The composition of this salt hat been given in the paper in *The philosophical Transactions* before referred to, and one hundred parts contains 28,84 of potash. Five hundred grains were mixed with 150 grains of sulphuric acid being nearly the equivalent of the potash in the salt, an then heat

sulfurique fait au même moment et dans les mêmes proportions comme dans les deux expériences précédentes, fut distillé jusqu'à 200 grains. On recueillit ainsi un liquide formé en grande partie d'éther. Le résidu non charbonneux resté dans la cornue fut dissout et précipité par l'acétate de plomb; on obtint ainsi 986 grains de sulfate de plomb.

12. — Celui-ci contenait presque les 2/3 de l'acide sulfurique initial et l'accroissement produit par la distillation avait dépassé la 1/2 de celui qui existait avant l'application de la chaleur. De sorte que pendant la distillation et simultanément avec la formation de l'éther une certaine quantité d'acide sulfovinique avait été reconvertie en acide sulfurique.

L'augmentation de ce dernier acide paraissant être proportionnelle à celle de l'éther trouvé dans les produits distillés.

13. — Un semblable mélange d'alcool et d'acide fut fait au même moment et dans les mêmes proportions comme dans les trois expériences précédentes puis fut distillé jusqu'à ce qu'on ait recueilli 200 grains. 200 grains d'eau furent ajoutés au contenu de la cornue; 160 grains furent distillés; on fit une seconde addition de 200 grains d'eau et l'opération fut continuée jusqu'à ce que le produit séparé fut égal à la quantité d'eau ajoutée. Ce mode opératoire avait pour objet de séparer autant que possible tout l'éther et l'alcool et ceci en vue d'établir jusqu'à quel point la conversion de l'acide sulfovinique en acide sulfurique avait eu lieu.

14. — Pendant l'opération aucun dégagement d'acide sulfureux n'eut lieu, non plus de carbonisation de la matière dans la cornue. Par précipitation au moyen de l'acétate de plomb on a obtenu 1480 grains de sulfate plomb.

15. — C'est à peu de chose près le poids obtenu — 1500 grains — avec l'acide qui n'a pas subi l'action de l'alcool. Ce fait montre en outre que tout l'acide sulfovinique a été transformé en acide sulfurique. Ceci est donc complètement en désaccord avec l'opinion qui veut que lorsque l'acide sulfurique et l'alcool réagissent ensemble de l'acide hyposulfurique soit formé.

16. — De ces expériences on pouvait conclure qu'il était probable que l'éther était le produit de la décomposition de l'acide sulfovinique. Mais un mélange de poids égaux d'acide sulfurique et d'alcool contient outre l'acide sulfovinique mais encore une quantité considérable d'acide inaltéré et d'alcool; car dans un semblable mélange les 3/5 de l'acide sulfurique seraient convertis en acide sulfovinique par combinaison avec l'hydrocarbure de moins d'un tiers de l'alcool employé. Je vérifiai ensuite si lorsqu'il n'y a pas d'alcool en présence l'éther peut se produire. Une certaine quantité de sulfovinate de potasse fut alors préparée.

17. — Nous avons donné déjà la composition de ce sel dans *The Philosophical Transactions;* 100 parties contiennent 28,84 de potasse. 500 grains furent mélangés avec 150 grains d'acide sulfurique; ce qui équivalait à peu près à la potasse contenue dans le sel, puis on chauffa.

applied. The experiment therefore may be considered as the distillation of sulphorinic and mixed with sulphate of potash. which it may be presumed remained inert during the process, and also with the water of the acid and of the salt. The proportion of water, it is found, has an important influence; but in the present experiment about a drachm of fluid distilled over, and left a blackened and acid salt in the retort, having the smell of sulphurons acid. A few grains of carbonate of potash being added to the distilled product, abstracted a little water : the clean decanted liquor was then mixed with a little dry muriate of lime, and by agitation separated into two portions; the upper one being decanted amounted to nearly half a drachm, and was found to the pure ether.

18. — This result proves that ether may be formed from a sulphovinate or sulphovinic acid when no alcohol is present.

19. — An experiment similar to the last in the nature and proportions of the substances used, was made, except that the sulphovinate was dissolved in its own weight of water previous to the addition of the sulphuric acid. in place of that which is concentrated. The distilled product had no smell of ether, nor could any be discovered in it.

About nine fluid drachms were obtained; to these carbonate of potash was added, wich separated the water and left three drachms of a supernatant liquid, appearing by taste, smell and flame to be alcohol; this was decanted and poured upon muriate of lime, no ether separated but the whole formed one solution; being distilled from the muriate it was evidently alcohol; and being mixed with it weight of sulphuric acid and sulphuric ether or sulphovinic acid again.

20. — In this experiment there was no charring in the contents of the retort, and by precipitation by acetate of lead, the whole of the sulphuric acid was obtained; not only the portion added to decompose the salt, but the double portion evolved from the sulphovinic and upon the separation and rearrangement of the hydrocarbon.

21. — In the former paper it was shown that oil of whine when heated in water is resolved into hydrocarbon and sulphovinic acid; an experiment was therefore upon it. Two hundred grains of oil of wine were placed in a retort, a little water, and heat applied about : a drachm was received which being redistilled from carbonate of potash the product appeared to be principally alcohol, but the presence of ether was very evident.

This experiment proves the formation of ether from sulphovinic acid when no sulphuric acid was present as such at the commencement of the distillation.

22. — With regard to the questions at the commencement of this paper, it appears to me from the facts detailed, that in the usual process for obtaining ether, the ether is not formed altogether from the direct action of the alcohol and sulphuric acid considered indepen-

Cette expérience peut être considérée comme la distillation de l'acide sulfovinique mélangé au sulfate de potasse qui doit vraisemblablement rester inerte pendant l'opération ainsi qu'avec l'eau de l'acide et du sel.

La quantité d'eau en présence, ainsi qu'on le voit a une grande influence. Dans l'expérience actuelle on obtint par distillation un drachme de liquide, ainsi qu'un sel noirâtre à odeur sulfureuse dans la cornue.

On ajouta quelques grains de carbonate de potasse au liquide distillé qui enlevèrent un peu d'eau.

La liqueur claire décantée fut mélangée avec une petite quantité de muriate de chaux; l'agitation sépara le liquide en deux parties dont la supérieure du poids d'un drachme présentait les propriétés de l'éther pur.

18. — Ce résultat prouve que l'éther peut être dérivé d'un sulfovinate ou de l'acide sulfovinique sans la présence de l'alcool.

19. — Une expérience en toute semblable fut faite avec cette différence que le sulfovinate au lieu d'être concentré était dissous dans un égal poids d'eau avant l'addition de l'acide sulfurique. Le produit distillé n'avait pas l'odeur d'éther et aucune trace de ce corps n'a pu être décelée. A 9 drachmes de liquide distillé on a ajouté du carbonate de potasse qui permit d'enlever l'eau et de séparer 3 drachmes d'un liquide surnageant ayant tous les caractères de l'alcool; c'est-à-dire goût, odeur et inflammabilité. Ce corps fut décanté et versé sur du muriate de chaux. Aucune trace d'éther n'apparut; le tout formait une solution. Distillé du muriate le corps obtenu était sans aucun doute de l'alcool qui, mélangé avec son poids d'acide sulfurique, a donné de l'éther sulfurique ou de nouveau de l'acide sulfovinique.

20. — Dans cette expérience il n'a pas été constaté de substance charbonneuse dans la cornue; et par précipitation au moyen de l'acétate de plomb, tout l'acide sulfurique pouvait être combiné, non seulement en ce qui touche la portion ajoutée pour décomposer le sel, mais encore la double quantité dégagée de l'acide sulfovinique lors de le séparation de l'hydrocarbure.

21. — Dans notre première note j'ai montré que l'huile de vin traitée par l'eau se scindait en hydrocarbure et acide sulfovinique; ce qui conduisit à l'expérience suivante. Deux cents grains d'huile de vin furent versés dans une cornue avec une petite quantité d'eau et chauffés. On distilla environ un drachme de liquide qui, redistillé sur du carbonate de potasse donna surtout de l'alcool mélangé d'éther.

Cette expérience prouve que l'éther peut dériver de l'acide sulfovinique sans exiger la présence de l'acide sulfurique comme cela a lieu au commencement de la distillation.

22. — A propos des questions posées au commencement de cette note, il me semble d'après ce qui vient d'être exposé, que dans le procédé ordinaire de préparation de l'éther, ce dernier corps n'est pas formé par l'action directe de l'acide sulfurique sur l'alcool, abstraction faite de l'acide sul-

dently of the sulphovinic present; for the quantity of free sulphuric acid is small compared to the quantity of alcohol present, two fifths only of the acid remaining, while of the alcohol more than two-thirds remain; and further sulphovinic acid alone is readily converted into ether and sulphuric acid and during the distillation of ether in the ordinary way the sulphovinic acid is always re converted more or less completely into sulphuric acid it probably therefore assists much in the process.

23. — With regard to the third question, the opinion may be supported that the formation of sulphovinic acid is a necessary and intermediate step to the production of ether from alcohol and sulphuric acid; and although I do not mean to assert this view yet it deserves a few remarks.

24. — In no manner which has yet been devised can ether be formed from alcohol and sulphuric acid without the presence of sulphovinic acid. Whenever ether has been formed, sulphovinic acid has been present; whenever the sulphuric acid is diluted, so far as not sulphovinic acid with alcohol it also refuses to form ether with alcohol. Sulphovinic acid will produce ether without the assistance of alcohol.

25. — And although the ether produced when a mixture of equal weights of alcohol and sulphuric acid are distilled appears to be a greater quantity than can arise from the decomposition of the sulphovinic acid existing in the mixture previous to the action of the heat; it is not I think inconsistant to suppose, that at the same time to one portion of sulphovinic acid is resolved into sulphuric acid and ether, another may be formed from alcohol and sulphuric acid; and that sulphovinic is formed in a mixture of sulphuric acid and alcohol by heat, is proved by the following experiment.

26. — Five hundred grains of oil of vitriol were diluted by five hundred grains of water; when cold to the dilute acid was added two thouands grains of alcohol, specific gravity 0,820. The following day this mixture was examined for sulphovinic acid; but none had been formed, it was placed in a retort and a quantity distilled off nearly equal to the weight of the alcohol employed; this had a specific gravity 0,842. Carbonate of potash separated a considerable portion of water, the original alcohol would not even moisten that salt; the residue in the retort was examined and now sulphovinic acid and now sulphovinic acid was found; the evidence of which was, carbonate of lead being dissolved in considerable quantity; here sulphovinic acid had been formed by heat, where id did not previously exist.

27. — This result appears also opposed to the opinion, that in the formation of ether the sulphuric acid acts simply by asbtracting water from the alcohol; for the dilute acid here gave up a portion of its water during the distillation, and separated from the alcohol a portion of hydrocarbon.

fovinique présent; car la quantité d'acide sulfurique libre est faible en comparaison de l'alcool mis en présence; 2/5 seulement de l'acide restent tandis que plus des 2/3 de l'alcool restent inattaqués. En outre l'acide sulfovinique seul est rapidement converti en éther et acide sulfurique et pendant la distillation de l'éther par la méthode ordinaire l'acide sulfovinique est toujours converti plus ou moins complètement en acide sulfurique; cela favorise beaucoup la réaction.

23. — En ce qui touche la troisième question, on peut soutenir que la formation de l'acide sulfovinique est une phase nécessaire à la production de l'éther au moyen de l'alcool et de l'acide sulfurique et bien que je n'aie pas de preuves certaines pour corroborer ce point de vue il mérite encore quelques remarques.

24. — Jusqu'à présent on n'a pas trouvé de procédé permettant de produire l'éther par l'alcool et l'acide sulfurique, sans exiger la présence de l'acide sulfovinique.

La présence de l'éther est concomitante de celle de l'acide sulfovinique, de plus dans chaque cas où on a dilué l'acide sulfurique, il n'y a pas eu formation d'éther dérivé de l'alcool. L'acide sulfovinique produira de l'éther sans la présence de l'alcool.

25. — Bien que la quantité d'éther produite, lorsque l'acide sulfurique et l'alcool à poids égaux sont soumis à la distillation, soit plus grande que celle qui peut provenir de la décomposition de l'acide sulfovinique avant l'application de la chaleur; il n'est pas, disons-nous, téméraire de penser que, a cet instant même, l'acide sulfovinique soit scindé en acide sulfurique et en éther alors que simultanément une autre portion peut provenir de l'action directe de l'acide sulfurique sur l'alcool. D'ailleurs l'expérience suivante prouve que l'acide sulfovinique est formé dans le mélange même de l'alcool et de l'acide sulfurique.

26. — 500 grains d'huile de vitriol furent étendus de 500 grains d'eau; après refroidissement on ajoute 2 000 grains d'alcool d'une densité de 0,820.

Le lendemain le mélange examiné ne donna pas trace d'acide sulfovinique; il fut alors distillé dans une cornue et on recueillit une quantité de liquide d'une densité de 0,842 à peu près égale à celle de l'alcool employé.

Le carbonate de potasse sépara une quantité considérable d'eau, l'alcool initial n'aurait pas même mouillé ce sel. Le résidu laissé dans la cornue examiné, décela la formation d'acide sulfovinique; ce qui fut démontré par la rapide dissolution d'une grande quantité de carbonate de plomb.

Dans ce cas l'acide sulfovinique avait pris naissance par l'action de la chaleur alors qu'avant l'application de celle-ci il n'existait pas dans le mélange.

27. — Ce résultat est en contradiction avec l'idée qu'on s'était faite de la formation de l'éther par simple soustraction d'eau à l'alcool; car dans l'expérience précédente l'acide dilué fournit une partie de son eau pendant la distillation et sépara de l'alcool une certaine quantité d'hydrocarbure.

28. — It has already been schown that the production of ether is materially influenced by the quantity of water present, and that the same yield ether or alcohol, as it is in a concentrated or dilute state. The hydrocarbon which as was schown in the former paper, has the extraordinary power in oil of wine of neutralizing the whole of the acid proporties of sulphuric acid, and in sulphovinic, acid of neutralizing the half of them, being in the latter body in so peculiar a condition that it will unite with that proportion of water necessary to form ether, or with the larger proportion requisite to form alcohol according to circumtances.

29. — In the experiments in the production by distillation of ether or alcohol from sulphovinic more or less diluted, it appeared that sulphovinic acid and might easily have its proximate elements separated and restored to their original state of sulphuric acid and alcohol. The following experiment was made with a view to illustrate this point. Five hundred grains of acid and five hundred grains of alcohol were mixed as before, and left for several days ; by previous experiment it is known that more than half the sulphuric acid in this way becomes sulphovinic acid. By distillation and dilution at proper periods this would have given ether and alcohol, and nearly the whole of the sulphuric acid : but instead of doing this, it was mixed with one thousand grains of water, and then distilled until 1 400 grains had passed over. No charring of decomposition of the sulphuric acid took place : no ether was formed ; but nearly the whole of the original alcohol and sulphuric acid were recovered. It may be a question whether the production of alcohol and ether in those and similar experiments is altogether determined by the proportion of water present, or whether the difference of temperatures consequent upon its variation may not have an effect.

30. — When ether and sulphuric acid are heated together, oil of wine and sulphovinic acid are amongst the product obtained ; and as the sulphovinic acid is readily converted when diluted into alcohol and sulphuric acid, so it affords a method of converting ether into alcohol : thus ether may be formed from alcohol, and alcohol from ether at pleasure by throwing the hydrocarbon of these bodies into that peculiar state which it assumes when combined with sulphuric acid in sulphovinic acid. We may even proceed beyond this, acid form either alcohol or ether, using olefiant gas as the hydrocarbon base : for I have shown in my last paper, that olefiant gaz by combining with sulphuric acid, forms sulphovinic acid and the acid so produced forms either ether or alcohol according to circumtances which are under perfect command. I can hardly by necessary to refer to the extraordinary remark at the end of MM. Dumas and Boullay's second paper, except to state that it is singularly at variance whith the facts and opinions given throughout the former part of that and the preceding paper by the same authors. Those persons who read both papers and also

28. — On a déjà vu que la production de l'éther est influencé par la quantité d'eau mise en œuvre et que le même acide sulfovinique donnera soit de l'éther, soit de l'alcool s'il est concentré ou dilué.

L'hydrocarbure, ainsi que nous l'avons montré dans notre première note, possède le pouvoir extraordinaire de neutraliser toutes les propriétés acides de l'acide sulfurique et la moitié de celles de l'acide sulfovinique. Dans ce dernier corps cet hydrocarbure se trouve dans un état tel qu'il est combiné dans les rapports des éléments de l'eau qui permet à l'éther de prendre naissance, ou à l'alcool suivant les conditions de l'expérimentation.

29. — Dans les expériences de production d'éther ou d'alcool par l'acide sulfovinique plus ou moins dilué, on peut comprendre que les éléments de l'acide sulfovinique ont été d'abord séparés puis remis dans leur état primitif, c'est-à-dire à l'état initial d'acide sulfurique et d'alcool.

L'expérience suivante fut faite en vue précisément de corroborer cette hypothèse.

Cinq cents grains d'acide et cinq cents grains d'alcool furent mélangés, comme il a été dit ci-dessus. Le mélange fut laissé au repos pendant plusieurs jours.

Par un essai préliminaire on s'assura que plus de la moitié de l'acide sulfurique s'était transformé en acide sulfovinique.

A des périodes de temps déterminées et bien choisies on aurait pu obtenir de l'éther, de l'alcool et tout l'acide sulfurique mis en œuvre. Mais au lieu de procéder ainsi le mélange fut étendu de 1 000 grains d'eau puis distillé jusqu'à obtention de 1 400 grains. On ne constata ni carbonisation ni décomposition de l'acide sulfurique ; il n'y eut pas d'éther formé et presque tout l'alcool et l'acide sulfurique mis en expérience furent récupérés. On peut donc se demander si la production de l'alcool et de l'éther dans des expériences de cette nature, est déterminée par les proportions d'eau mises en présence ou bien si les températures différentes auxquelles on opère ont une influence sur la marche du phénomène.

30. — Lorsque l'éther et l'acide sulfurique sont chauffés ensemble, on trouve de l'huile de vin parmi les produits obtenus ; et comme l'acide sulfovinique est rapidement converti par la dilution en alcool et acide sulfurique on a là un moyen de transformer l'éther en alcool. On peut donc convertir à volonté l'éther en alcool et l'alcool en éther si l'on place l'hydrocarbure de ces substances à cet état particulier qu'il prend en se combinant à l'acide sulfurique pour former l'acide sulfovinique. Nous pourrions même aller plus loin et produire soit de l'alcool ou de l'éther en employant le gaz oléfiant comme base carbonée ; car j'ai montré dans ma dernière note [1] qu'en se combinant à l'acide sulfurique le gaz oléfiant forme de l'acide sulfovinique et que celui-ci peut fournir, suivant le cas, de l'éther ou de l'alcool.

Je ne trouve nullement nécessaire de m'arrêter à la remarque extraordinaire qui se trouve à la fin du second mémoire de MM. Dumas et Boullay.

On peut simplement faire observer l'écart con-

(1) Hennel fait allusion au premier mémoire de 1826.

those of Mr. Faraday and myself, which were published long before the appearance of the former, will be able to decide, without further comment from whom the particular views contained in those papers first emanated.

sidérable qui existe entre l'opinion de ces messieurs et les faits eux-mêmes soit que l'on se reporte au mémoire dont il est question ou bien au mémoire précédent de ces deux auteurs. Les lecteurs qui ont eu connaissance des publications de M. Faraday ainsi que des miennes pourront se faire une idée, en connaissance de cause, et sans autre commentaire, de qui émanent les vues originales émises dans les dits mémoires [1].

Sur la formation de l'alcool au moyen du bicarbure d'hydrogène

Par **M. Marcelin Berthelot**

Préparateur de Chimie au Collège de France [2]

1. — L'alcool au contact de l'acide sulfurique se dédouble en eau et bicarbure d'hydrogène. Serait-il possible de combiner l'eau et le bircarbure d'hydrogène de manière à reproduire l'alcool ?

Cette synthèse n'a pas été réalisée. A la vérité divers savants MM. Faraday, Regnault, Magnus ont obtenu des acides particuliers en faisant réagir l'acide sulfurique sur le gaz oléfiant ; on a souvent regardé comme des variétés d'acide sulfovinique les composés ainsi formés. Mais quelle que soit leur constitution théorique il importe de rappeler ici que les expériences tentées jusqu'à ce jour dans le but de régénérer l'alcool avec ces composés a complètement échoué [3].

2. — J'ai été conduit à faire de nouveaux essais par l'étude des combinaisons que le gaz propylène C^6H^6 forment directement avec les acides chlorhydrique et sulfurique.

Les résultats de ces essais sont décrits dans le mémoire que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie.

Ils conduisent à produire expérimentalement l'alcool, sans faire intervenir une fermentation, au moyen du gaz de l'éclairage.

Envisagés à un autre point de vue ils confirment les relations remarquables que le bicarbure d'hydrogène présente vis-à-vis de l'alcool, de l'éther ordinaire et des éthers composés.

En effet l'alcool et l'éther, son dérivé immédiat, peuvent se présenter comme densité de vapeur et comme composition par de l'eau et du bicarbure d'hydrogène [4].

$$C^4H^6O^2 = C^4H^4 + 2\,HO$$

4 vol. vap. — 4 vol. — 4 vol. vap.

$$C^4H^5O = C^4H^4 + HO$$

2 vol. vap, — 4 vol. — 2 vol. vap.

Le bicarbure offre des relations analogues vis-à-vis des éthers ; ces composés neutres formés par l'alcool et les acides et susceptibles de régénérer les acides et l'alcool [5]. C'est ainsi que l'éther chlorhydrique dirigé par M. Thénard dans un tube chauffé au rouge sombre s'est séparé en volumes égaux d'acide chlorhydrique et de bicarbure d'hydrogène [6].

$$C^4H^5Cl = C^4H^4 + HCl$$

4 vol. — 4 vol. — 4 vol.

Le rapport précis qui existe entre les éthers composés et l'hydrogène bicarboné a été fixé dans les expériences dans lesquelles MM. Dumas et Boullay [7] ont établi la constitution, l'équivalent et la densité de vapeur des principaux éthers. D'après ces expériences un éther composé est formé, en généra- par l'union d'un équivalent d'alcool et d'un équivalent d'acide avec séparation de deux équivalents d'eau :

$$C^8H^8O^4 = C^4H^4O^4 + C^4H^6O^2 - 2\,HO$$

Ether acétique

$$C^{18}H^{20}O^4 = C^{14}H^6O^3 + C^4H^6O^2 - 2\,HO$$

Ether benzoïque

---

(1) Hennell fait allusion à une note de Dumas et Boullay ainsi conçue :

« La note de M. Hennel, outre qu'elle contient des analyses évidemment inexactes renferme des résultats que nous n'avons pu discuter, parce que nous ne les avons pas compris, sans doute faute de renseignements sur ses procédés ou ses produits. *Ann. de Ch. et Phys.* (2) XXXVI, 297 (1827).

(2) *Ann. Ch. et Phys.* (3), XLIII, 385 (1855).

(3) Cf Magnus — *Ann. Ch. et Phys.*, (2), LII, p. 151-156 ; Berzelius. — *Traité de Chimie.* Traduction française, 1850, t. VI, p. 594-599 ; Liebig. — *Ann. Ch. et Phys.*, (2), t. LIX, p. 185 ; t. LXIII, p. 155 ; t. LV, p. 20.

(4) Cf. de Saussure. — *Ann. de Ch.*, t. LXXXIX, p. 275-287-298-304 ; Gay-Lussac. — *Ann. de Ch.*, t. XCV., p. 311 (1815) ; Dumas et Boullay. — *Ann de Ch. et Phys.*, (2), t. XXXVI, p. 297, 1827.

(5) Thénard. — *Mémoires de la Société d'Arceuil*, 1806-1809.

(6) Thénard. — *Traité de Chimie*, 2e édition, t. III, pp. 283-270-278 (1818). Voir aussi Cohn et Robiquet. — *Ann. Ch. et Phys.*, t. I, p. 352.

J'ai observé que cette décomposition commence déjà à s'opérer à 360° en présence du chlorure de calcium cristallisé ; l'expérience faite en vase clos n'a pas été poussée jusqu'au bout ; elle a produit de l'acide chlorhydrique et du gaz oléfiant sans dépôt de charbon. *Ann. Ch. et Phys.*, (3), t. XXXVIII, p. 69 ; Cf. Chevreuil. — *Considérations sur l'analyse organique*, p. 193.

(7) *Ann. Ch. et Phys.*, (2), t. XXXVII, p. 15 (1828).

3. — Il peut se représenter soit par l'union du bicarbure avec l'acide hydraté :

$$C^8H^8O^4 = C^4H^4O^4, C^4H^4$$
$$C^{18}H^{10}O^4 = C^{14}H^6O^4, C^4H^4$$

Soit par l'union de l'acide anhydre avec l'éther ordinaire :

$$C^8H^8O^4 = C^4H^3O^3, C^4H^5O$$
$$C^{18}H^{10}O^4 = C^{14}H^5O^3, C^4H^5O$$

une constitution analogue à celle de l'alcool caractérise l'esprit de bois et l'éthal (1). Ces deux corps peuvent se représenter par un carbure plus de l'eau ; ils s'unissent aux acides par équivalents égaux ; en éliminant deux équivalents d'eau ; des éthers prennent ainsi naissance.

4. — L'alcool, l'esprit de bois, l'éthal sont devenus les types d'une classe nombreuse de composés ; tous ces composés désignés sous le nom générique d'alcool jouissent de propriétés semblables, forment des combinaisons pareilles et donnent lieu aux mêmes théories.

5. — MM. Dumas et Boullay ont indiqué dès l'origine les deux manières d'envisager les éthers ; ils ont préféré le premier point de vue (combinaison de carbure). Le second (combinaison d'éther ordinaire) développé par Berzélius et surtout par M. Liebig est devenu l'une des bases de la théorie des radicaux composés.

6. — Cette double manière de voir répond à la double théorie des sels ammoniacaux ; ces sels, comme on le sait, peuvent se représenter, soit par l'ammoniaque uni à l'acide hydraté, soit par l'oxyde d'ammonium combiné à l'acide anhydre (2). Mais tandis que le gaz ammoniac s'unit directement soit aux acides hydratés, soit aux hydracides, ni les éthers ni l'alcool n'ont pu jusqu'à présent être régénérés au moyen du bicarbure d'hydrogène.

Cette reproduction s'exécute par le procédé suivant : J'ai rempli de gaz oléfiant pur (3) un ballon vide de 31 à 32 litres.

J'y ai versé en plusieurs fois 900 grammes d'acide sulfurique pur et bouilli puis quelques kilogrammes de mercure et j'ai soumis le tout à une agitation violente et soutenue. Le gaz oléfiant s'est absorbé graduellement après 53 000 secousses. L'absorption devenant trop lente j'arrêtai l'opération.

7. — Elle avait duré 4 jours ; 30 litres de gaz oléfiant se trouvaient absorbés ; l'acide avait pris une odeur et une teinte analogues à celles d'un mélange d'acide sulfurique et d'alcool ; il se troublait de même très légèrement par l'eau.

Durant cette expérience, pour en suivre la marche, je mettais de temps en temps le robinet du ballon en communication avec un flacon d'un litre rempli d'air. Ce flacon communiquait lui-même par un siphon avec un réservoir d'eau. J'ouvrais le robinet, l'air du flacon rentrait dans le ballon et l'eau du réservoir le remplaçait.

8. — Je pouvais ainsi mesurer le volume du gaz graduellement absorbé et maintenir dans l'intérieur du ballon la pression égale, ou à peu près, à la pression atmosphérique, précaution utile et peut-être nécessaire.

De temps en temps, je contrôlais la donnée qui précède par l'analyse du petit volume de gaz du ballon prélevé au moyen du flacon précédent rempli d'eau disposé en aspirateur.

9. — L'air du ballon analysé à la fin de l'expérience présentait (abstraction faite du gaz oléfiant) la composition normale. La petite quantité de gaz oléfiant, encore mélangée à cet air conservait la propriété d'être absorbable soit par le brôme, soit par l'acide sulfurique concentré avec le concours de l'agitation.

10. — L'absorption terminée, j'ai ajouté à l'aide sulfurique 5 à 6 volumes d'eau, je l'ai filtré et je l'ai distillé. Par des distillations réitérées et des traitements successifs du produit distillé par le carbonate de potasse pour séparer la partie aqueuse, j'ai obtenu finalement 52 grammes d'alcool absolu. Ce poids représente les 3/4 du gaz oléfiant absorbé ; le reste s'est perdu dans les manipulations.

L'alcool ainsi régénéré a une odeur spiritueuse pénétrante et comme poivrée qui se retrouve dans la distillation des sulfovinates (4).

11. — Il distille presque en totalité de 79 à 81 degrés. Il dissout abondamment le chlorure de calcium et se mêle à l'eau en toutes proportions.

L'acide sulfurique ne le colore pas sensiblement à froid.

Un poids de cet alcool répondant à 3,1 gr. d'alcool absolu distillé avec de l'acide sulfurique et du sable a fourni sous l'eau 1,5 l. de gaz renfermant 1,25 l. de gaz oléfiant pur c'est-à-dire les 5/6 du gaz oléfiant représenté par ce poids d'alcool : ces résultats ne diffèrent pas de ceux que donne l'alcool ordinaire.

12. — Le gaz oléfiant ainsi préparé possède les propriétés normales : il est absorbé par l'acide sulfurique (3 000 secousses par flacon d'un litre au moins) par le brôme, l'iode en formant l'iodure solide caractéristique.

Dix parties en poids de mon alcool (regardé comme absolu) ont été distillées dans un mélange d'acides

---

(1) *Sur l'éthal.* Chevreul. — *Recherches sur les corps gras*, pp. 161-170-395-445 ; Dumas et Péligot. — *Ann. Ch. Phys.*, (2), t. LXII, p. 5. *Sur l'esprit de bois.* Dumas et Péligot, *Ann. Ch. Phys.*, (2), t. LVIII, p 5

(2) Dans un mémoire publié dans les *Ann. Ch. et Phys.*, (3) t. XLI, p. 432 J'ai exposé la production directe des éthers composés au moyen de l'éther ordinaire et des acides.

(3) Ce gaz recueilli dans un gazomètre plein d'eau ne contenait pas un volume appréciable de vapeur d'éther, comme je m'en suis assuré en le mesurant et l'agitant pendant une ou deux minutes avec de l'acide sulfurique. Le brôme l'absorbait à un centième près. Pour plus de précaution il a été lentement dirigé dans un ballon vide à travers plusieurs tubes de Liebig les uns remplis de potasse, les autres d'acide sulfurique.

(4) D'après Sérullas. — (*Ann. Ch. et Phys.*, t. XXXIX, p. 160), l'alcool obtenu en décomposant les sulfovinates par une ébullition prolongée de leur dissolution possède une odeur particulière.

acétique et sulfurique. Après addition de potasse j'ai obtenu 20 parties d'éther acétique brut. Le calcul indique pour 10 parties d'alcool 19 parties d'éther acétique anhydre. Cet éther acétique traité par la potasse à 100° s'est décomposé rapidement et a reproduit de l'acide acétique et de l'alcool d'une odeur tout à fait franche. L'alcool était ainsi reformé pour la troisième fois.

13. — Ces divers caractères ne laissent, je crois, aucun doute sur la nature du liquide préparé avec le gaz oléfiant.

Pour acquérir une certitude plus grande j'ai varié les expériences :

J'ai recueilli le gaz oléfiant dans un gazomètre rempli d'acide sulfurique concentré ; j'ai agité vivement pendant quelques minutes le gazomètre contenant encore 1/4 de cet acide sulfurique puis j'en ai dirigé le gaz dans des flacons sur le mercure ; j'ai introduit de l'acide sulfurique dans ces flacons et j'ai agité vivement ; au bout de 3 000 secousses par flacon l'absorption du gaz oléfiant était complète (1). Un faible résidu gazeux, resté dans le flacon n'était pas affecté par le brôme ; analysé par détonation il s'est trouvé formé par un mélange d'oxyde de carbone et d'air sans autre gaz.

14. — Le gaz recueilli et purifié dans un gazomètre rempli d'acide sulfurique a été dirigé lentement à travers de l'acide sulfurique fumant contenu dans un tube de Liebig ; une portion s'est absorbée dans l'acide fumant ; une autre partie du gaz a échappé à l'action du liquide. C'est cette dernière portion que j'ai absorbée par l'acide sulfurique ordinaire au moyen de l'agitation.

J'ai préparé le gaz oléfiant en faisant réagir sur son iodure, composé exempt d'oxygène, le mercure et l'acide chlorhydrique

$$C^4H^4I^2 + 4\,Hg = C^4H^4 + 2\,Hg^2I.$$

L'expérience se fait à la température ordinaire ; elle est complète en 13 jours. J'ai ensuite absorbé par l'acide sulfurique le gaz obtenu.

15. — L'acide sulfurique uni au gaz oléfiant dans chacune des opérations précédentes a été saturé tantôt par du carbonate de baryte, tantôt par du carbonate de chaux. J'ai ainsi reproduit les sulfovinates.

Le sel de baryte analysé renferme :

$BaOSO^3$	55,0
C	10,3
H (Total)	3,3
Eau de cristallisation	9,5

Ce qui répond à la formule :

$$S^2O^6C^4H^4,\ HO,\ BaO + 2\,Aq.$$

Cette formule exige :

$BaO\ SO^3$	55,1
C	11,3
H (Total)	3,3
Eau de cristallisation	8,5

Ce sel perd son eau dans le vide sans s'acidifier ; sa dissolution peut être évaporée à sec sans qu'il se décompose. Cette double propriété le rapproche du sulfate de baryte (variété stable à 100°) (2) dont il présente d'ailleurs la composition ; de plus la forme cristalline de ces deux sels, leurs clivages, leurs angles et leurs modifications, enfin l'action qu'ils exercent sur la lumière sont exactement les mêmes. Ces deux sels sont donc identiques.

Le sel de chaux est un sulfovinate correspondant au sel de baryte. Il m'a paru plus stable que le sulfovinate de chaux ordinaire ; il peut être séché dans le vide, et même sa dissolution peut être évaporée à sec a feu nu, sans qu'il se décompose. Toute fois ces épreuves sont délicates et ne le distinguent pas toujours nettement du sulfovinate de chaux ordinaire.

J'ai préparé par des procédés très variés ce même sel calcaire :

1° Avec le gaz oléfiant et l'acide sulfurique ordinaire ;

2° Avec le sulfovinate de baryte stable ;

3° Avec le sulfovinate de chaux ordinaire dissous et soumis à des ébullitions répétés ; ce procédé qui a permis à M. Gerhardt de découvrir le sulfovinate de baryte stable (3) ne fournit que des traces de sulfovinate de chaux correspondant.

Avec le mélange d'acide sulfurique (3 à 4 volumes) et d'alcool (1 volume) qui a dégagé presque tout son gaz oléfiant. C'est par cette voie que M. Regnault (4) avait obtenu les althionates ; je serais très porté à regarder mon sulfovinate comme identique avec l'un de ces sels, n'étaient quelques différences dans les propriétés du sel de chaux et du sel de baryte. Ce dernier présentait, dans mes expériences, une apparence identique avec celle du sulfovinate de baryte qui fournit le gaz oléfiant.

Par des cristallisations fractionnées et poussées jusqu'à évaporation totale je n'ai obtenu dans la préparation n° 4 d'autre sel que ce sulfovinate de chaux stable, caractérisé par ses propriétés physiques, sa cristallisation et la quantité d'éther benzoïque qu'il forme. S'il s'est produit d'autres acides (peut-être un peu d'acide éthionique ; voir page 396. (M. Magnus, l'a signalé) leurs sels calcaires n'ont pu se trouver contenus qu'à l'état de traces dans les gouttes liquides qui, imprégnaient les derniers cristaux. Quelle que soit l'origine le sulfovinate de chaux présente les mêmes propriétés, le même aspect, les mêmes cristallisations en plaques et en écailles feuilletées, la même stabilité, la même réaction propre aux sulfovinates (formation de l'éther benzoïque).

---

(1) 100 grammes d'acide sulfurique peuvent absorber jusqu'à 6,7 l. (120 vol.) de gaz oléfiant ; c'est environ 1/4 d'équivalent. Toutefois il est bon de doubler la dose d'acide pour arriver à une absorption totale.

(2) Parathionate de M. Gerhardt. C'est ce sel que l'on obtient le plus généralement dans les laboratoires. Je reviendrai sur sa forme cristalline.

(3) *Précis de Chimie Organique*, I, 296 (1844). — (4) *Ann. Ch. et Ph.*, LXV, 108.

16. — Dans tous les cas ce sulfovinate de chaux est tantôt déliquescent tantôt efflorescent à quelques heures d'intervalles suivant la température et l'état hygrométrique de l'air.

Il a la même composition que le sulfovinate de chaux ordinaire :

$$S^2O^6, C^4H^4, HO, CaO + 2\,Aq.$$

Car il a fourni (préparation n° 4)

$CaOSO^3$	41,8
Aq	12,0

Le calcul exige :

$CaOSO^3$	41,7
Aq	11,0

L'existence de cette nouvelle variété de sulfovinates explique, ce me semble, les obscurités qui ont longtemps embarrassé l'étude de ce genre de sels ; en effet, le sulfovinate de baryte ordinaire ne peut être séché complètement ni au bain-marie ni dans le vide sans devenir acide ; tandis que le sulfovinate stable qui résulte de sa décomposition commencée peut être évaporé à sec, même à feu nu ; il perd son eau de cristallisation et il se conserve indéfiniment dans le vide sans se décomposer. De là des divergences entre les savants qui ont étudié les sulfovinates.

Je ferai encore remarquer la relation qui existe entre deux des procédés de préparation indiqués plus haut : préparation au moyen du gaz oléfiant et de l'acide sulfurique ; préparation au moyen d'un mélange d'acide sulfurique et d'alcool qui a dégagé presque tout son gaz oléfiant.

Cette formation du même composé dans les deux cas semble indiquer un état moléculaire commun produit par le jeu d'affinités identiques. Le même corps, l'acide sulfurique, unit et décompose, suivant la température : tantôt il détermine la fixation de l'eau, tantôt il provoque l'élimination de l'eau et change l'alcool en gaz oléfiant. L'état qui précède immédiatement ces deux phénomènes opposés paraît le même ; c'est la combinaison du carbure avec l'acide, la formation d'un même acide sulfovinique.

Distillé avec l'acétate de soude, le sulfovinate de baryte fourni par le gaz oléfiant a produit de l'éther acétique ; avec le butyrate de potasse de l'éther butyrique ; avec le benzoate de potasse de l'éther benzoïque :

$$C^{14}H^6O^4, C^4H^4.$$

On unit ainsi par double décomposition l'hydrogène carboné aux acides. Voici l'analyse du dernier éther :

C	71,6
H	7,0

La formule exige :

C	72,0
H	6,7

Cet éther benzoïque bout à 210°. Traité par la potasse il régénère l'acide benzoïque et de l'alcool : liquide, volatil, se mêlant à l'eau, s'en séparant par le carbonate de potasse, brûlant avec une flamme jaunâtre, d'un goût et d'une odeur caractéristiques ; fournissant par l'action d'un mélange d'acides sulfurique et butyrique de l'éther butyrique.

J'ai également préparé de l'éther benzoïque avec les sels provenant de chacune des opérations précédentes. Cette préparation s'exécute au bain d'huile entre 200 et 250 degrés.

18. — J'ai controlé les trois expériences qui précèdent par diverses vérifications. A un volume d'air mesuré j'ai ajouté de l'éther ; le volûme du gaz s'est aussitôt accru puis j'ai agité avec de l'acide sulfurique ordinaire. Une minute d'agitation suffit pour ramener le volume gazeux à son volume initial. La même expérience, exécutée en remplaçant l'air par du gaz oléfiant a fourni le même résultat. Il suffit même d'agiter l'air saturé de vapeurs d'éther avec une suffisante quantité d'eau pour le dépouiller de tout volume appréciable de cette vapeur. Ces vérifications prouvent que le gaz oléfiant employé dans mes expériences ne retenaient pas de vapeurs d'éther. D'ailleurs les résultats obtenus avec l'iodure du gaz oléfiant sont tout à fait à l'abri de cette objection.

19. – D'une part j'ai neutralisé par la craie un certain volume de l'acide sulfurique que j'employais dans mes essais ; d'autre part, j'ai agité une certaine quantité de ce même acide avec un demi litre de mon mercure puis je l'ai neutralisé par la craie. Ces deux opérations ont fourni, après séparation, du sulfate de chaux, un résidu soluble, à peine pondérable. Ces résidus distillés avec du benzoate de potasse n'ont pas donné d'éther benzoïque

L'acide fumant employé dans la deuxième expérience a produit un sel calcaire déliquescent assez abondant, d'une grande stabilité, (iséthionate ou sulféthérate) ; ce sel distillé avec du benzoate de potasse ne fournit pas d'éther benzoïque, mais seulement de l'acide benzoïque jauni par une trace d'une substance odorante particulière probablement sulfurée. Ce même sel, distillé avec du chlorure de baryum, ne produit pas d'éther chlorhydrique. Traité par divers agents réducteurs, il n'a fourni ni alcool, ni éthers.

Cer expériences s'accordent avec celles de M. Magnus et d'autres chimistes ; elles prouvent que l'iséthionate, bien qu'isomère avec le sulfovinate, présente des propriétés chimiques toutes différentes et ne fournit pas, par les procédés connus jusqu'à ce jour le moyen de régénérer l'alcool.

20. — A la formation des iséthionates paraissent se rapporter les phénomènes suivants propres à compléter certains points indiqués plus haut : les 900 grammes d'acide sulfurique qui avaient absorbé 30 litres de gaz oléfiant dans une première expérience ont été neutralisés par la craie après une ébullition prolongée avec de l'eau. J'ai obtenu par là une trace d'un sel organique déliquescent et incristallisable mêlé avec quelques centigrammes de sulfate de soude cristallisé. Ce dernier provenant sans doute de l'attaque par l'acide des flacons dans lesquels on l'avait conservé.

21. — La formation d'un sel calcaire analogue s'observe également en opérant sur un mélange d'acide sulfurique et d'alcool. En effet, ce mélange étendu d'eau puis distillé dégage d'abord son alcool (Hennell). En neutralisant le résidu par la craie j'ai obtenu une petite quantité d'un sel calcaire déliquescent semblable à l'iséthionate ; ce sel ne fournit pas d'éther benzoïque.

En résumé l'acide iséthionique ou un acide analogue se produit dans la réaction de l'acide sulfurique anhydre ou fumant sur le gaz oléfiant, sur l'éther ou sur l'alcool ; il se forme également mais en faible proportion dans la réaction de l'acide sulfurique ordinaire sur le gaz oléfiant et sur l'alcool.

Tandis que l'acide sulfovinique est le produit essentiel de la combinaison de l'acide sulfurique ordinaire avec le gaz oléfiant, l'éther et l'alcool.

22. — J'ai encore cherché si l'acide sulfurique fumant pouvait transformer directement l'acide sulfovinique en acide iséthionique ; ce qui jetterait quelque lumière sur la formation de ces deux acides dans les circonstances ci-dessus.

A cette fin j'ai dissous à froid du sulfovinate de chaux dans une grande quantité d'acide sulfurique fumant. Après plusieurs jours de contact, j'ai saturé par la craie ; mais j'ai retrouvé ainsi le sulfovinate primitif : il avait conservé la propriété de fournir de l'éther benzoïque.

23. — Si j'insiste sur les conditions comparatives dans lesquelles se forment les sulfovinates et les iséthionates c'est que ces composés isomères produits dans des circonstances presque semblables ne donnent pas lieu aux mêmes réactions : les uns, les sulfovinates régénèrent l'alcool et les éthers ; les autres, les iséthionates n'ont jamais pu les reproduire.

Le rapport entre les sulfovinates et les iséthionates me parait-être le même que celui qui existe entre les sulfovinates et les sulfobenzydates, entre l'éther nitrique et la nitrobenzène, entre l'éther chlorhydrique et l'hydrure d'éthyle chloré, entre l'éther méthyl formique et l'acide acétique etc. En effet, parmi ces corps formés en apparence de la même manière et par une équation chimique pareille, les uns d'après toutes leurs réactions, semblent contenir deux groupes moléculaires distincts tandis que les autres n'en renferment qu'un seul.

Désirant expérimenter un carbure d'hydrogène d'une autre origine, j'ai cherché à extraire le gaz oléfiant contenu dans le gaz de l'éclairage. Pour atteindre ce résultat j'ai uni ce gaz avec l'iode et j'ai décomposé la combinaison avec la potasse.

Cette opération a été exécutée à l'usine Trudaine grâce à l'autorisation de M. Frédéric Margueritte (1).

24. Dans un ballon de 60 litres j'ai introduit 100 grammes d'iode puis j'ai fait passer 3 à 400 litres de gaz (mesuré au compteur). Le ballon a été exposé tantôt au soleil, tantôt à la chaleur rayonnante des fours pendant 25 à 30 minutes. J'ai répété dix fois ces expériences. L'iode ayant presque entièrement disparu, j'ai lavé le ballon avec une dissolution froide de potasse. J'ai obtenu en grande abondance une matière noire et charbonneuse. Sans chercher à en extraire l'iodure de gaz oléfiant, j'ai chauffé cette matière avec une solution aqueuse de potasse. J'ai ainsi dégagé un quart de litre environ de gaz oléfiant pur produisant par sa combustion 2 volumes de CO^2 en absorbant 3 volumes d'oxygène.

25. — C'est la première fois que le gaz oléfiant est extrait en nature du gaz de l'éclairage. Jusqu'ici son existence a été conclue soit de nombres fournis par la détonation, soit de l'absorption par le chlore, le brôme, l'acide sulfurique fumant. Mais ces diverses données ne permettent pas de le distinguer des vapeurs combustibles benzine, naphtaline, etc. dont est chargé le gaz de l'éclairage.

Ce gaz oléfiant traité par l'acide sulfurique est absorbé au moyen de 3 000 secousses ; il a fourni du sulfovinate de baryte cristallisé puis de l'éther benzoïque. Le dernier corps traité par la potasse aqueuse à 100 degrés est dissous complètement et a disparu en régénérant de l'acide benzoïque et une substance douée des propriétés de l'alcool.

Ainsi le bicarbure d'hydrogène quelle qu'en soit l'origine reproduit les éthers et l'alcool. C'est la première fois que l'alcool est obtenu sans faire intervenir une fermentation.

II

26. — J'ai étendu ces expériences à un autre carbure d'hydrogène, le propylène C^6H^6. Nous avons indiqué M. de Luca et moi, la préparation de ce gaz dans un mémoire présenté récemment à l'Académie (2).

Le propylène dirigé dans un tube de Liebig contenant de l'acide sulfurique pur et bouilli, s'absorbe presque aussi aisément que l'acide carbonique dans la potasse, non sans dégagement de chaleur, 35 grammes d'acide peuvent absorber ainsi près de 4 litres de gaz (200 vol. ; 1/4 d'équivalent).

L'acide étendu d'eau ne laisse dégager aucun gaz, seulement il se trouble ; il possède alors une odeur particulière analogue à celle du cyprès. Je l'ai filtré puis distillé ; j'ai obtenu un liquide spiritueux doué d'une odeur propre et pénétrante, soluble dans l'eau ; mais précipitable de ce mélange par le carbonate de potasse :

Ce liquide concentré, mais encore mêlé d'eau, commence à bouillir vers 81-82. Dans cet état sa densité est égale à 0,817 à 17° ; il se mêle à l'eau en toutes proportions ; il forme avec le chlorure de calcium cristallisé, suivant la proportion de ce sel, soit une dissolution homogène soit deux couches distinctes. L'addition d'eau réunit ces deux couches en une seule ; mais si l'on chauffe le mélange ainsi rendu homogène ; il se sépare encore à chaud en deux couches qui se confondent de rechef après refroidissement. La solution de chlorure de calcium cristallisé dans le liquide pur, faite à froid, présente les mêmes phénomènes par l'action de la chaleur (3).

---

(1) Je dois remercier ici MM. Devèze, directeurs, du concours obligeant qu'ils ont prêté à mes expériences.

(2) *Ann. Ch. de Phys.* (3), t. XLIII, p. 257.

(3) D'après M. Wurtz, l'alcool butylique dissout le chlorure de calcium, mais il est précipité par ce sel de sa solution aqueuse.

27. — Ce liquide brûle avec une flamme plus éclairante que celle de l'alcool ordinaire : il présente les propriétés de l'alcool propylique ; en effet, il fournit du propylène, des éthers propyliques et du propylsulfate de baryte.

Mêlé d'acide sulfurique et de sable, puis chauffé, il noircit, se décompose brusquement et fournit en quantité notable un gaz combustible (10 grammes produisent 1/2 litre).

Ce gaz forme par détonation 3 volumes d'acide carbonique en absorbant 4 1/2 volumes d'oxygène ; ces nombres répondent exactement au propylène. De plus ce gaz est facilement absorbable par l'acide sulfurique bouilli et par le brôme, et forme avec l'iode un composé liquide.

28. — Malgré ces divers caractères, ce propylène n'est pas absolument pur ; en effet, le brôme et l'acide sulfurique n'en absorbent que les 19/20. Le résidu est inflammable, à peine soluble dans le protochlorure de cuivre, assez soluble dans l'alcool absolu : l'eau le dégage de cette dissolution en totalité ou à peu près. Ayant fait détoner un très petit volume de ce résidu gazeux (0,60 c. c.) j'ai trouvé qu'il donnait lieu à une absorption précisément égale au volume de l'acide carbonique formé : ce volume était environ triple de celui du gaz analysé.

Ces propriétés paraissent indiquer que ce résidu gazeux est formé par de l'hydrure de propyle C^6H^8.

Si l'on distille l'alcool propylique avec un mélange d'acides sulfurique et butyrique on obtient de l'éther propylbutyrique.

$$C^8H^8O^4, C^6H^6.$$

Ce corps renferme :

C	64,5
H	11,0

La formule exige :

C	64,6
H	10,8

29. — C'est un liquide neutre, plus léger que l'eau, volatil au-dessous de 130 degrés, d'une odeur analogue à l'éther butyrique ordinaire, mais plus désagréable, d'une saveur sucrée et butyreuse. Il est décomposé lentement mais complètement à 100° par la potasse, et reproduit l'acide butyrique et l'alcool propylique doué des mêmes propriétés que le liquide primitif : odeur, action sur l'eau, sur le chlorure de calcium, point d'ébullition de la substance mêlée d'eau. Le poids de cet alcool régénéré monte au 3/7 environ du poids de l'éther propylbutyrique décomposé.

L'alcool propylique distillé avec un mélange d'acides sulfurique et acétique fournit de l'éther propylacétique, analogue à l'éther acétique ordinaire, mais volatil seulement vers 90°.

Si l'on fait réagir l'iodure de phosphore sur l'alcool propylique on obtient de l'éther propyliodhydrique c'est un composé tout pareil à l'éther iodhydrique ordinaire mais moins volatil (aux environs de 90°). On peut de même que ce dernier le faire bouillir avec du mercure et de l'acide chlorhydrique sans le décomposer. L'air le colore lentement.

30. — L'alcool propylique mêlé avec de l'acide sulfurique et légèrement chauffé, produit un liquide semblable à la dissolution de propylène dans l'acide sulfurique. Ce liquide préparé avec l'alcool a été saturé avec du carbonate de baryte ; j'ai aussi obtenu un sel cristallisable, le propylsulfate de baryte :

$$S^2O^6, C^6H^6, HO, BaO + 6\,Aq.$$

Ce sel renferme :

$BaOSO^3$	42,6
C	14,0
H	3,5
Aq	21,4

La formule exige :

$BaOSO^3$	44,5
C	13,8
H	2,7
Aq	20,7

31. — Ce sel a été préparé en hiver. Il perd son eau de cristallisation dans le vide sans s'altérer. Durant l'évaporation au bain-marie de sa solution, il s'acidifie légèrement et noircit même sur les bords de la capsule ; l'évaporation a été terminée dans le vide. Je n'ai pas observé que ce sel acquit plus de stabilité par un commencement de décomposition.

Dans d'autres observations après l'absorption du propylène par l'acide sulfurique, au lieu de distiller l'acide, je l'ai saturé par du carbonate de baryte ; j'ai ainsi obtenu du propylsulfate de baryte cristallisé avec deux quantités d'eau différentes :

L'un de ces sels (préparé en hiver) est identique avec le sel que fournit l'alcool propylique.

$$S^2O^6, C^6H^6HO, BaO + 6\,Aq.$$

Il renferme :

$BaOSO^3$	43,4
C	13,2
H	3,5
Aq	20,3

L'autre sel préparé en été répond au sulfovinate :

$$S^2O^6, C^6H^6, HO, BaO + 2\,HO.$$

Il fournit :

$BaOSO^3$	52,2
C	16,3
H	4,3

Le calcul exige :

$BaOSO^3$	51,7
C	16,0
H	4,0

32. — Ces deux hydrates se comportent de la même manière que le sel préparé avec l'alcool propylique ; ils présentent la même stabilité, la même acidification partielle durant leur évaporation au bain-marie. Les trois sels qui précèdent, distillés avec du benzoate de potasse ont fourni de l'éther propylbenzoïque. Le dernier a également été employé à préparer l'éther propylacétique et l'éther propylbutyrique.

Cette réaction peut être employée pour caractériser le propylène dans un mélange gazeux ; j'ai pu obtenir de l'éther propylbenzoïque suffisamment caractérisé avec 9 centimètres cubes de gaz. Mais on ne saurait distinguer ainsi le propylène des gaz homologues.

33. — J'ai encore obtenu le propylsulfate de potasse, sel très soluble et aussi peu stable que les sels de baryte qui précèdent : sa solution même rendue d'abord alcaline, tend sans cesse à devenir acide par l'ébullition. En préparant ce sel, j'ai observé qu'au moment où l'on étend d'eau la solution sulfurique du propylène et où on la sature par le carbonate de potasse, une certaine portion d'alcool propylique est régénérée. En effet, cette solution exactement neutralisée, puis distillée dans une cornue, donne tout d'abord une quantité notable de cet alcool avant de devenir acide. Ce fait ne permet pas de doser exactement la quantité d'acide sulfurique neutralisée par l'action de cet acide sur le propylène ou sur l'alcool propylique. Il atteste un partage immédiat du carbure entre l'acide qui l'a dissous et l'eau qu'on ajoute à cet acide.

34. — J'ai rappelé plus haut que le gaz oléfiant forme avec l'acide sulfurique fumant une combinaison distincte de l'acide sulfovinique et non susceptible de reproduire l'alcool ; le propylène s'unit également à l'acide sulfurique fumant : le sel calcaire résultant de cette combinaison pareil à l'iséthionate (propylthionate) est très déliquescent et ne forme pas davantage d'éther benzoïque.

Un sel analogue ou identique au précédent s'obtient en neutralisant par la craie le mélange d'acide sulfurique et d'alcool propylique après le dégagement du propylène.

Ce caractère distingue l'alcool propylique de l'alcool ordinaire. En effet, le mélange de ce dernier et de l'acide sulfurique, refroidi après avoir fourni presque tout son gaz oléfiant, mais avant le boursoufflement de la masse, puis dilué et saturé par la craie, produit une variété de sulfovinate de chaux susceptible de donner naissance à de l'éther benzoïque. Un mélange de 1 partie d'alcool ordinaire et de deux parties d'alcool propylique, traité de même, se comporte comme l'alcool ordinaire.

35. — Ainsi le propylène engendre l'alcool propylique et ses éthers de même que le gaz oléfiant produit l'alcool ordinaire. Cette formation s'opère même plus aisément avec le propylène.

En raison de cette aptitude spéciale à la combinaison que présente le dernier carbure, j'ai essayé de l'unir directement à l'acide chlorhydrique. Le gaz propylène, abandonné à la température ordinaire, sur une couche d'acide chlorhydrique fumant s'absorbe lentement et disparaît au bout de quelques semaines. Cette réaction a lieu même dans un tube fermé à la lampe. A 100° trente heures suffisent pour l'accomplir. L'expérience a été répétée sur plusieurs litres, dans des ballons fermés à la lampe que j'ai ensuite ouverts sur le mercure : le vide s'y était produit ; ils renfermaient deux couches liquides ; j'ai fait passer ces liquides dans une grande éprouvette renversée sur la cuve, et je les ai saturés avec de la soude. J'ai ainsi obtenu un liquide neutre, plus léger, que l'eau, insoluble dans ce menstrue. Ce liquide purifié par la potasse et distillé s'est trouvé formé en très grande partie par un corps chloré, volatil aux environs de 40°, possédant l'odeur, le goût, la flamme de l'éther chlorhydrique. Sa composition répond à la formule de l'éther propylchlorhydrique C^6H^6HCl car il renferme :

C	45,0
H	9,0
Cl	46,0

La formule réclame :

C	45,8
H	8,9
Cl	46,3

36. — Cette expérience est l'inverse de la décomposition de l'éther chlorhydrique par M. Thénard. Elle montre que le propylène comme l'ammoniaque peut se combiner directement à l'acide chlorhydrique et le neutraliser.

Nous avons mis tous les documents de la synthèse de l'alcool sous les yeux de nos lecteurs. Ils pourront, en les comparant, reconnaître que ce n'est pas à Faraday et à Hennell que M. Duhem (1) aurait rappelé ces paroles prophétiques : « Dites-moi où sont maintenant ces maîtres et ces docteurs que vous avez connus lorsqu'ils vivaient encore et qu'ils florissaient dans leur science ? d'autres occupent à présent leur place, et je ne sais s'ils pensent seulement à eux. Ils semblaient, pendant leur vie, être quelque chose, et maintenant on n'en parle plus. »

(1) *Moniteur Scientifique*, février 1903, p. 90.

REVUE DES MATIÈRES COLORANTES NOUVELLES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Par **M. Frédéric Reverdin** (1).

Les *Jaunes solides pour laques R et G* sont deux nouveaux colorants des *Farbwerke Höchst* destinés, comme leur nom l'indique, à la préparation des laques; ils sont plus solides à la lumière que tout autre colorant jaune et sont recommandés par les fabricants pour la préparation des couleurs destinées à l'imprimerie et à la lithographie ainsi que pour l'industrie des papiers peints. On les précipite au moyen du chlorure de baryum sur une base quelconque, le mieux à l'ébullition, ce qui en augmente la solidité à la lumière.

L'« *Azo-Rouge à l'acide B* » de la même maison est un colorant pour laine qui se dissout très facilement et teint en bain acide additionné de sulfate de soude et d'acide sulfurique ou de bisulfate de soude. Il unit bien, mais pas aussi bien que les Rouges amido-naphtol. L'Azo-rouge convient spécialement comme nuançeur de couleurs acides; grâce à sa résistance à l'action du bichromate de potasse lors du traitement final, on peut l'employer par petites quantités comme nuançeur de couleurs au chrôme. Les fils d'effet de coton et de soie artificielle restent absolument intacts; la soie est très peu teinte surtout en bain faiblement acide; elle peut être ramenée à peu près à sa blancheur primitive par un lavage subséquent.

Les « *Violets solides à l'acide BE, RBE et RGE* » sont trois nouvelles marques qui se rattachent intimement par leurs propriétés aux précédentes marques de Violets à l'acide et qui sont destinées à la teinture de la laine; ces nouveaux produits se distinguent des précédents par une bonne solidité au fer chaud; ils conviennent, en première ligne, pour la teinture en pièces tandis que pour le grand teint il est préférable d'employer les anciens types à cause de leur meilleure solidité au foulon.

On teint en bain acide additionné de sulfate de soude et d'acide sulfurique ou de bisulfate de soude.

Dans le groupe des colorants que l'on développe sur laine au chrome, nous signalerons comme nouveauté le « *Noir d'alizarine à l'acide SE* » qui se distingue par une grande solidité et par une nuance très belle à reflet bleu, nuance qui conserve sa pureté à la lumière artificielle. Cette marque surpasse comme solidité à la lumière les colorants du même genre; la solidité au foulon, à l'eau, à l'acide, à l'alcali, au soufre et au décatissage répond, selon les fabricants, aux plus hautes exigences de l'industrie. On emploie le noir en un seul bain, au bouillon, avec addition d'acide acétique suivi d'un chromatage. Il peut aussi être teint sur mordant de chrome et peut être employé sans autre opération, tout spécialement pour corser du Bleu d'Alizarine; si, en revanche, on voulait foncer un noir il serait nécessaire de chromater si l'on veut obtenir le plus haut degré de solidité.

Le Noir d'Alizarine à l'acide SE convient pour toutes les branches du grand teint sur laine et avant tout pour bourre, filés et peignés; il convient aussi pour la teinture sur pièces et pour celle des chapeaux. Voici le procédé indiqué par les fabricants :

Pour obtenir un noir-bleu corsé, on prendra selon la qualité de laine à teindre 15 à 20 % de Noir d'Alizarine SE en pâte. Un noir-noir exige une addition de 1/4 à 1/2 % de Jaune d'alizarine S ou GGW en poudre et le cas échéant 1/2 à 1 1/2 % de Brun d'Alizarine à l'acide. On garnit d'abord le bain de teinture, selon le degré de dureté de l'eau, avec 300 à 600 grammes d'oxalate d'ammoniaque par 1 000 litres, on remue bien et ajoute le colorant et 6 à 8 % d'acide acétique; on entre la marchandise et on porte au bouillon. Si le bain se trouve presque épuisé après un bouillon d'une heure, on continue à bouillir encore une demi-heure sans autre addition d'acide; en cas contraire on ajoute 2 à 4 % d'acide acétique et on fait bouillir jusqu'à épuisement complet du bain; puis on développe trois quarts d'heure à une heure au bouillon, avec 2 à 3 % de bichromate de potasse; après teinture la marchandise doit être rincée à fond.

Pour teindre les tissus d'une pénétration difficile on ajoutera dès le commencement 10 à 20 % de sulfate de soude au bain.

Pour la teinture de la laine peignée etc. sur appareils Obermaier etc. on fait d'abord bouillir une demi-heure avec addition d'oxalate d'ammoniaque et du colorant et on ajoute peu à peu l'acide acétique prescrit.

Après le bouillon en bain acétique on peut, pour favoriser l'épuisement, ajouter au bain-marie 1 à 2 % d'acide sulfurique ou bien on fera de prime abord bouillir avec 4 % d'acide sulfurique; mais l'on n'obtient pas ainsi d'aussi beaux noirs qu'avec l'acide acétique.

(1) Voir *Mon. Scient.*, 1903, p. 640.

Le chromatage peut naturellement aussi s'effectuer dans un second bain ; ce procédé est plutôt indiqué lorsqu'on teint plusieurs parties les unes après les autres, ou pour la teinture des chapeaux en poils qui n'épuisent pas le bain, à cause de la grande quantité de colorant nécessaire. Le bain de teinture ne doit cependant pas être utilisé plus d'un jour. Pour le chromatage sur bain nouveau, on ajoute avant la première mise 3 % d'acide acétique ; pour le vieux bain de teinture il suffira de 50 à 100 grammes d'oxalate d'ammoniaque pour 1 000 litres de bain.

Si, par l'application du procédé de teinture en un seul bain, on tient à réemployer le vieux bain, on y fait bouillir la nouvelle partie pendant environ 20 minutes dans le but d'en extraire le bichromate et on ajoute seulement ensuite, après avoir un peu rafraîchi le bain, le colorant et l'acide acétique. L'addition d'oxalate d'ammoniaque se fait dans ce cas en rapport avec la quantité d'eau nécessaire pour compléter le bain. On peut indifféremment employer pour la teinture des récipients en cuivre ou en bois, mais il faut éviter tout contact avec du fer ou du plomb.

Les « *Bleus neutres R à 3R* » sont des colorants pour laine qui se fixent aussi bien en bain acide qu'en bain salin neutre ; on peut donc les employer dans la teinture de la laine en mélange avec d'autres colorants acides de même que dans la teinture de la mi-laine et de la laine renaissance avec les couleurs Dianiles.

Les Bleus neutres R et 3R fournissent une nuance pure et vive, ils unissent bien, sont solides au soufre et résistent relativement bien au lavage et au foulon. La solidité à la lumière et aux alcalis est bonne.

Les « *Farbwerke Höchst* » ont introduit dans le commerce plusieurs marques de brun sous le nom de *Bruns Thiogène S, GC, GR à G2R*, la première fournit sur coton un brun corsé foncé, les trois dernières des nuances cachou claires ou foncées. Ces colorants se distinguent, au dire des fabricants, par une très bonne solubilité et un remarquable pouvoir d'unisson ; la teinture directe est si solide au lavage et à la lumière qu'une fixation subséquente est superflue.

Les Bruns Thiogène sont des colorants au soufre que l'on emploie par la méthode habituelle en bain de sulfure de sodium et de sel de soude.

Le traitement consécutif aux sels métalliques n'est pas absolument nécessaire comme il vient d'être dit ; cependant un traitement au sulfate de cuivre peut être avantageux en ce sens qu'il rend la nuance sensiblement plus foncée ; cette fixation se recommande aussi dans tous les cas où la marchandise teinte est destinée à être exposée pendant un laps de temps prolongé à l'influence de la température.

Les bruns Thiogène GC, GR et G2R sont recommandés pour la teinture du coton en bourre, des rubans cardés et des articles pour tricotages car ils conservent au coton sa souplesse et son lustre.

Un autre colorant au soufre fabriqué par la même maison est le *Bleu Thiogène B* qui fournit sur la fibre végétale un beau bleu nourri, genre indigo, ayant des propriétés d'extrême solidité qui assurent à ce nouveau colorant une application très considérable pour l'article grand teint de l'industrie du coton et du lin. Pour teindre on dissout simultanément le Bleu Thiogène B avec 1 1/2 à 2 fois son poids de sulfure de sodium cristallisé dans de l'eau bouillante et on introduit cette solution dans le bain que l'on a auparavant garni avec du sel de soude et un peu de soude caustique et que l'on a fait bouillir. Le bain de teinture bien conditionné doit être limpide avec coloration vineuse ; si cette coloration est plutôt d'un bleu brunâtre on ajoutera au liquide encore un peu de sulfure de sodium, on y ajoute ensuite du sel marin ou du sulfate de soude puis on donne un court bouillon, on arrête la vapeur et on entre la marchandise. Les quantités nécessaires de sulfure de sodium, de sel de soude, de soude caustique, de sel marin ou de sulfate de soude, se déterminent suivant le genre de la matière à teindre, selon l'espèce de l'appareil etc.

Après avoir entré la marchandise dans le bain on teint une heure à 70-90°, immédiatement après teinture on exprime, on tord d'une manière égale, on essore et on développe la couleur soit par un étendage à l'air de 1 à 2 heures, soit en serrant fortement la marchandise dans des barques, soit par un vaporisage de 1/2 à 3/4 d'heure ; on rince à fond.

Un traitement subséquent avec du sulfate de cuivre ou du sulfate de cuivre et du bichromate de potasse améliore la solidité au débouillissage en sel de soude et se recommande spécialement pour les nuances corsées. Le Bleu Thiogène B combiné au Bleu Mélanogène B fournit des tons indigo moyens et foncés ce qui rend l'enluminage aux couleurs basiques superflu.

Les « *Bleus Thiogène foncés B et BT* » sont deux autres marques de colorants au soufre qui, teints en bain de sulfure de sodium, donnent par simple oxydation de bonnes nuances. La marque B fournit une nuance nourrie et vive de bleu moyen à bleu foncé, la marque BT donne une nuance encore plus foncée. Les fabricants recommandent ces colorants pour la teinture en bourre, en filés et en pièces et vu leur bonne solubilité tout spécialement pour la teinture sur appareils de rubans, cannettes, bobines et chaînes.

On dissout les bleus Thiogène avec le sulfure de sodium dans l'eau bouillante puis on ajoute cette dissolution au bain de teinture monté préalablement avec du sel de soude et de la soude caustique pure et on introduit le sel ou le sulfate de soude. On teint au bouillon pendant une

heure ; après teinture on exprime, on tord bien, on essore, puis on développe le bleu en abandonnant la marchandise pendant quelques heures en barques ou plus rapidement par vaporisage d'une demi-heure en présence d'air. La teinture passe lors de cette opération du gris-bleu au bleu foncé. Après oxydation on rince à fond, le mieux en employant d'abord un bain de rinçage à 70°.

Voici du reste les recettes industrielles pour la teinture des filés indiquées dans la circulaire des Farbwerke Höchst.

Pour 50 kilogrammes de filés.

	1er bain kilogrammes	2e bain kilogrammes	3e bain et suivants kilogrammes
Bleu Thiogène foncé B ou BT.	7,200	5,500	5
Sulfure de sodium cristallisé	10,800	5,500	5
Soude calcinée	3,000	2,000	1
Soude caustique à 40° Bé	2 litrés	1 litres	1/2 litres
Sulfate de soude cristallisé	40	4	2-3

Faire bouillir le bain, arrêter la vapeur, entrer la marchandise, lisser cinq fois, puis tous les quarts d'heures. Teindre une heure, tordre également, mais d'une façon modérée, vaporiser une demi-heure avec air, laisser encore une demi-heure dans le vaporisage sans accès de vapeur, rincer à 70° puis à froid.

Les *Noirs Thiogène* NB et T se rattachent intimement par leurs propriétés tinctoriales au Noir Thiogène NA dont il a été question dans une de nos précédentes *Revues* (1903, p. 309) mais s'en distinguent par leur ton ; la marque NB fournit des nuances noir-bleu vives, on peut donc l'employer seule pour produire du noir-bleu ou mélangé avec des colorants foncés pour produire du bleu foncé ; la marque T donne un noir foncé intense.

Les « *Farbwerke Höchst* » ont soumis dernièrement à leur clientèle plusieurs beaux carnets d'échantillons parmi lesquels nous signalerons tout spécialement aux teinturiers ceux qui renferment les « *couleurs solides au foulon teintes sur laine en un seul bain* », *les couleurs solides au foulon teintes sur déchets de laine en un seul bain* et les *couleurs de mode sur tissu de laine pour vêtements*, ainsi que les *nuances solides au porter obtenues sur tissus de laine avec fils à effet de coton* exécutées avec les couleurs à développement au chrome de la maison. Les échantillons présentés avec grand soin sont accompagnés de la description du procédé de teinture et des quantités des divers colorants à employer pour obtenir la nuance correspondante.

Sous le nom de *Tropéoline RN et RNP* la *Manufacture Lyonnaise de matières colorantes* a introduit deux nouveaux colorants qui conviennent remarquablement pour la papeterie ; on les emploie en versant la solution du colorant dans la pile après avoir ajouté à celle-ci la colle de résine, puis lorsqu'on a mélangé suffisamment on introduit la solution de sulfate d'alumine ; les eaux d'écoulement sont incolores même pour des nuances foncées. Les nuances courantes brun-jaune que l'on obtient avec ces colorants sont d'une bonne solidité à la lumière et insensibles à la chaleur.

Le « *Brun Havane S* » est un colorant acide pour cuir qui possède une excellente solidité à la lumière et au frottement ; il unit bien et fournit directement une des nuances les plus courantes dans la teinture du cuir.

Voici les procédés de teinture indiqués par les fabricants :

Teinture au plongé. — Sur cuir tanné à l'écorce et au Sumac. La peau bien amollie est manœuvrée comme d'habitude pendant à peu près dix minutes dans la solution de colorant à 45° environ. Pour deux peaux on emploiera six litres de bain renfermant 15 grammes de Brun Havane S et on ajoutera au bain de teinture

4 à 5 centimètres cubes d'acide sulfurique
ou 10 à 15 » » d'acide acétique à 30 %

On peut teindre au baquet, au turbulent ou au tourniquet.

Teinture à la brosse. — On procède comme d'habitude en comptant pour chaque litre d'eau 6 à 12 grammes de colorant suivant la nuance ; il est bon d'ajouter 10 centimètres cubes d'acide acétique. Il est préférable de donner plusieurs couches sur une peau mouillée que d'en donner une seule sur une peau sèche.

Pour la teinture du *cuir tanné au chrôme* on commencera par débarrasser le cuir chromé de son acide, puis on le traite dans le turbulent par une émulsion grasse alcaline à 50-60°, on rince et, après avoir égoutté, on teint de la manière suivante :

Pour 100 kilogrammes de cuir chromé (peaux pliées) on garnit le turbulent avec

80 à 100 litres d'eau
100 centimètres cubes d'ammoniaque

et 1 kilogramme de Brun Havane S. On teint pendant une demi-heure à 50-60° puis on ajoute au bain une solution de

200-250 centimètres cubes d'acide sulfurique
dans 10 litres d'eau

et on laisse écouler le bain au bout d'environ dix minutes.

Pour fixer le brun Havane S et les autres colorants acides avec lesquels il peut être combiné, il n'est pas besoin de mordant ; cependant pour faciliter la préparation ultérieure du cuir chromé les fabricants recommandent d'ajouter dès le début du sumac au bain de teinture. Pour 100 kilogrammes de cuir par exemple on peut employer une décoction de 3 à 4 kilogrammes de feuilles de Sumac sans que le caractère du cuir chromé se trouve modifié.

La « *Manufacture Lyonnaise de matières colorantes* » fabrique sous le nom de « *Cachous Immédiats O et G* » deux nouveaux colorants qui, par suite de leur nuance vive et nourrie ainsi que de leur excellente solidité, peuvent remplacer avantageusement dans toutes les branches de la teinture du coton le cachou naturel. En les mélangeant avec d'autres couleurs immédiates on peut produire un grand nombre de nuances brunes, mode et olives. Les Cachous Immédiats O et G sont très solubles et conviennent par conséquent très bien pour la teinture en appareils mécaniques. On dissout les cachous immédiats dans de l'eau bouillante, le plus possible exempte de chaux, avec les quantités de carbonate de soude et de sulfure de sodium nécessaires pour la teinture. On effectue la teinture en général, suivant les indications données dans l'ouvrage de la Manufacture Lyonnaise « la Teinture du Coton » relatives à l'application des « Bruns immédiats ». Un carte d'échantillons spéciale rappelle, du reste, ces indications.

Le « *Bleu immédiat direct OD* » est une nouvelle marque de « Bleu immédiat » qui, sous le rapport de la nuance et de la solidité au lavage avec le savon et le carbonate de soude, équivaut presque au « Bleu immédiat CR » développé ; ce dernier résiste cependant mieux au bain bouillant de carbonate de soude. En nuançant ce colorant avec de l'Indone immédiat R conc. ou en le remontant avec du Bleu Méthylène nouveau, on peut obtenir des nuances plus vives. Le Bleu Immédiat OD étant très soluble peut très bien être employé pour la teinture dans des appareils mécaniques. On teint du reste par la méthode habituellement utilisée pour la teinture du coton avec les couleurs dites « immédiates ».

On trouvera également dans un carnet d'échantillons édité par la Manufacture Lyonnaise toutes les indications nécessaires pour l'emploi de ce produit.

Le *Violet azoïque pour laine 4B* est une nouvelle marque qui possède une solidité à la lumière meilleure que les produits de nuance analogue et qui unit d'une façon irréprochable ; ce colorant résiste bien à l'action des alcalis et des acides ; sa nuance ne se modifie pour ainsi dire pas à la lumière artificielle. On l'emploie en bain additionné de sulfate de soude et d'acide sulfurique.

Le *Bleu azoïque pour laine C* est recommandé par les fabricants pour la teinture des tissus de laine avec effets de soie blanche. En effet, tandis que les Bleus Azoïques pour laine B et SE ont la propriété de bien réserver le coton, la soie artificielle et la ramie dans les tissus de laine, le Bleu Azoïque pour laine C possède à un degré remarquable celle de ne pas colorer les effets de soie dans les teintes claires et moyennes et de ne les colorer que très peu dans les teintes foncées.

Pour cette application spéciale on teint le Bleu Azoïque pour laine C, de préférence avec addition de 10 °/₀ de sulfate de soude et 10 °/₀ d'acide acétique.

Afin d'obtenir des effets bien nets il est nécessaire, d'après les indications données par les fabricants, de faire bouillir le bain le plus fortement possible, au besoin au moyen d'un second serpentin. On entre le tissu directement dans le bain bouillant, on fait bouillir fortement pendant environ une heure, on rince et on avive dans un bain contenant un peu d'acide acétique. Lorsque, dans les teintes foncées, la soie s'est colorée trop fortement, on passe le tissu dans un bain frais chauffé à 60-80° auquel on a ajouté, suivant la dureté de l'eau, 30 à 60 grammes d'oxalate d'ammoniaque par 100 litres d'eau, on manœuvre jusqu'à ce que la soie ait suffisamment perdu sa coloration, c'est-à-dire pendant 10 à 20 minutes, puis on rince et on avive.

Le *Bleu Azoïque pour laine SE* possède une nuance analogue à celle de l'ancienne marque B, mais les fabricants le recommandent comme étant doué d'une excellente solidité aux acides ainsi que d'une solidité à la lumière et aux alcalis encore supérieure ; il résiste aussi un peu mieux au fer chaud, au décatissage et à la presse que la marque B. Le Bleu SE unit bien et possède une très bonne solidité au frottement, au soufre et au carbonisage ; en outre, il réserve en blanc pur les effets de coton, de soie artificielle ou de ramie contenus dans les tissus de laine. Il est spécialement recommandé par les fabricants pour la teinture en pièces et en flottes, pour les nuances bleu marine et bleu foncé.

Les « *Bleus solides Diamine* » FFG et FFB de la Manufacture Lyonnaise des matières colorantes, se distinguent des anciennes marques de Bleu solide Diamine par leurs nuances sensiblement plus vives et conviennent par conséquent très bien pour la production de bleus vifs parti-

culièrement solides à la lumière : Ils unissent bien et, par ce fait, présentent un intérêt considérable pour la production de nuances grises et mode, solides à la lumière.

On teint le coton en nuances claires avec addition de

1/2 % de carbonate de soude calciné
5 à 10 » de sulfate de soude

et les nuances foncées avec la quantité double de sulfate de soude. Pour la mi-laine on emploie 20 à 40 grammes de sulfate de soude par litre de bain suivant la nuance. Les Bleus solides Diamine FFG et FFB donnent sur coton des nuances beaucoup plus foncées que sur laine ; leur emploi est recommandé par les fabricants spécialement pour bleus et nuances mode très solides à la lumière.

On teint la mi-soie de la façon habituelle pour les couleurs Diamine avec addition de savon, de carbonate de soude, de phosphate et de sulfate de soude.

Quant à la soie on la teint de préférence en bain de savon de décreusage coupé avec de l'acide acétique. Le Bleu solide Diamine FFB donne sur soie de très belles nuances vives, très solides à la lumière, à l'eau et au lavage.

Le « *Bleu Diaminogène NA* » est un nouveau colorant pour coton qui fournit des nuances dont la solidité à la lumière est supérieure à celle des teintures à l'indigo ; la solidité au lavage est très bonne et les fabricants classent le bleu Diaminogène NA parmi les colorants bleus diazotables les plus solides au lavage. Pour les nuances claires on teint pendant une heure au bouillon avec addition de 1 % de carbonate de soude et 5 à 10 % de sulfate de soude du poids du coton ; pour les nuances foncées avec addition de 1 % de carbonate de soude et 20 % de sulfate de soude. Pour les bains suivants il suffit d'employer 1/3 environ de ces additions. Après teinture on rince à fond, puis on diazote et on développe au β-naphtol comme d'habitude.

Sous le nom de *Bleus-azo foncés 3B, G et R*, la Manufacture Lyonnaise de matières colorantes présente des colorants destinés principalement à produire sur pièces des nuances bleu foncé directes et qui conviennent non seulement pour les teintes unies mais aussi pour les articles avec effets de coton, de ramie et de soie artificielle blancs. Ces teintures conservent leur nuance à la lumière artificielle.

Les Bleus-azo foncés ne conviennent pas pour nuancer mais ils sont recommandés notamment pour la teinture directe en bleu des tissus de confection pour hommes.

La marque 3B possède une nuance vive et violette, la marque G un ton verdâtre prononcé. La marque R donne des teintes très nourries et convient surtout pour des bleus très foncés ; la combinaison des trois marques permet d'obtenir toutes les nuances courantes du bleu marine au bleu foncé.

Les teintes obtenues avec ces produits sont, d'après les fabricants, absolument solides au frottement et résistent très bien aussi au carbonisage et au décatissage à sec ; la solidité au fer chaud, aux alcalis et à la transpiration suffit aux exigences habituelles de la teinture en pièces. La solidité à la lumière est bonne et à peu près égale à celle du Bleu Marine Lanacyle B. On teint en bain additionné de 20 % de sulfate de soude cristallisé et de 10 % de bisulfate de soude.

Le « *Noir Anthracène acide SR* » de la *Manufacture Lyonnaise de matières colorantes* est un nouveau colorant chromatable qui, d'après les fabricants, possède une solidité excellente et unit parfaitement ; on peut l'employer sur des laines difficiles à teindre et obtenir sans difficulté des teintes bien unies et non piquées. Ce colorant convient aussi très bien pour teindre la laine peignée et les cannettes dans des appareils mécaniques.

On teint avec addition de :

10 % de sulfate de soude cristallisé
et de 4-5 » d'acide sulfurique

on entre à chaud, on porte au bouillon et on maintient cette température pendant une heure, puis on refroidit, on ajoute les quantités de bichromate de potasse indiquées et on maintient l'ébullition pendant 3/4 d'heure à 1 heure. Lorsqu'on travaille dans des appareils de cuivre il faut avoir soin d'ajouter au bain de teinture 0,5 % de sulfocyanure d'ammonium du poids de la marchandise.

Le « *Jaune Anthracène C* » est recommandé par les fabricants des *Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer and C°* comme substitut du bois jaune dans la teinture de la laine en nuances olides. On peut l'employer sur laine chromée, ou chromater après teinture et l'on obtient des nuances vives semblables à celles que fournit le bois jaune.

Pour la teinture sur laine chromée on entrera à froid dans un bain additionné de 10 % de sel de Glauber et 2 % d'acide acétique ; on monte lentement à l'ébullition que l'on maintient pendant une heure et si cela est nécessaire on ajoutera encore de l'acide acétique pour épuiser le bain.

Lorsqu'on chrome après teinture on opère de même, puis on refroidit le bain à 70°, on introduit la quantité voulue de bichromate de potasse, on porte de nouveau à l'ébullition que l'on maintient pendant une demi-heure.

Le « *Rouge acide d'anthracène* » G est un nouveau colorant pour mordant qui est spécialement destiné à l'impression, mais qui présente cependant aussi de l'intérêt pour la teinture ; il donne, en effet, sur laine ordinaire directement ou après chromatage une nuance rouge très vive qui sera appréciée lorsqu'une forte résistance au foulon et à la lumière n'est pas exigée. On teint en bain additionné de 3 $^0/_0$ d'acide acétique et 10 $^0/_0$ de sel de Glauber ; on peut chromater avec 2 $^0/_0$ de bichromate de potasse.

Le *Jaune Catigène G* et le *Jaune-Brun Catigène R* sont deux nouveaux colorants au soufre que l'on emploie par la méthode ordinaire ; ces deux colorants fournissent directement des nuances présentant de bonnes qualités ; un traitement subséquent au bichromate de potasse et au sulfate de cuivre rend la nuance plus foncée et augmente en même temps la solidité au bouillon, au lavage et à la lumière.

Le *Noir-bleu catigène B extra* de la même maison est constitué par l'ancienne marque B en double concentration, de même que le *Noir Catigène TG extra.*

Le *Bleu solide benzo* 5*R* est un nouveau colorant de benzidine qui se distingue de la marque R par une plus grande pureté de nuance et par un reflet plus rouge. Il est destiné à la teinture du coton et possède une résistance à la lumière plus grande que la benzo-azurine et le brillant-azurine. Il présente aussi de l'intérêt pour la teinture de la mi-soie car en bain de savon il se fixe moins sur la soie et, en bain dépourvu de savon, il teint d'une manière à peu près uniforme les deux fibres.

Le « *Bleu Rhoduline GG extra* » est une nouvelle matière colorante basique qui est recommandée pour la teinture du coton mordancé au tannin et fournit un bleu brillant d'une nuance plus verte que le bleu de rhoduline R. Cette nouvelle marque est plus solide à la lumière que l'ancienne marque R et est douée des mêmes propriétés envers le lavage, les alcalis et les acides ; on teint sur coton mordancé au tannin et à l'émétique en bain additionné d'alun.

Le « *Noir Diamant PVB* » des Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et C° est une nouvelle marque de Noir Diamant qui est d'une nuance plus bleue et plus vive que la marque PV. On l'emploie en bain additionné de 3 $^0/_0$ d'acide acétique ; on entre à 60° puis on monte à l'ébullition que l'on maintient pendant une demi-heure. On ajoute ensuite 2 à 2 1/2 $^0/_0$ d'acide sulfurique et l'on fait bouillir une demi-heure ; on refroidit ensuite à 70°, on ajoute 2 1/2 $^0/_0$ de bichromate de potasse puis on fait bouillir environ trois quarts d'heure. Si l'on opère dans des appareils en cuivre il est bon d'ajouter environ 1/4 gramme par litre de sulfocyanure d'ammonium.

Nom du produit	Fabricant	Aspect	Solution aqueuse	Solution aqueuse additionnée			Solution dans l'acide sulfurique concentré
				d'acide chlorhydrique	de lessive de soude	de carbonate de soude	
Tropéoline R N	Manufacture Lyonnaise de matières colorantes	Poudre brune	Jaune	Pas de changement	Brune	Pas de changement	Brun-rougeâtre
Tropéoline RNP	»	Brun-rouge	id.	id.	id.	Brunit très légèrement	»
Brun Havane S	»	Brun-rouge	Brune	Jaunit très légèrement puis précipite	Rougit	Pas de changement puis précipite	Brune
Violet azo pour laine 4B	»	Violette	Violet-bleu	Rouge	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement	Violet-brunâtre
Bleu azo pour laine C	»	Brun-violet	Bleu-violet	Rougit	Rougit	Rougit	Violet-rougeâtre
Bleu azo pour laine SE	»	Noir-verdâtre	Bleu	Rouge	Verdit	Verdit	Violet-bleuâtre
Bleu immédiat direct OD	»	Noir	Violet-bleu	Rouge	Pas de changement	Pas de changement	Violette
Bleu diaminogène NA	»	Noir-bronzé	Violet-brun	Violet-bleu	Rougit	Rougit	Verdâtre
Bleu solide diamine FFG	»	»	Bleue	Pas de changement, puis précipite	Verdit légèrement	Pas de changement	Vert-bleu

Nom du produit	Fabricant	Aspect	Solution aqueuse	Solution aqueuse additionnée d'acide chlorhydrique	Solution aqueuse additionnée de lessive de soude	Solution aqueuse additionnée de carbonate de soude	Solution dans l'acide sulfurique concentré
Bleu solide diamine FFB	Manufacture Lyonnaise de matières colorantes	Noir	Violette	Précipite	Rougit légèrement puis précipite	Pas de changement	Bleu-verdâtre
Bleu azo foncé 3 B	»	Noir	Violette	Rougit	Verdit	Pas de changement	Verte et violette
G	»	»	Violet-bleu	Bleuit	Verte	Bleuit	Bleu-vert
R	»	Noir-violet	Rouge-violet	Rougit	Bleuit	Bleuit	Bleue et violette
Noir anthracène acide SR	»	Brun	Violet-rouge	Rouge	Rouge	Pas de changement	Violet rouge

LA CONSERVATION DU LAIT PAR L'EAU OXYGÉNÉE

Par **M. Adolphe Renard**

L'eau oxygénée est connue depuis longtemps comme un antiseptique puissant et, vu son innocuité, son emploi a pris aujourd'hui un grand développement.

Dans la séance du Conseil central d'hygiène et de salubrité de la Seine-Inférieure du mois de novembre 1898, j'ai proposé l'emploi de ce composé pour la conservation du lait. Le fait n'aurait pas présenté grand intérêt si l'eau oxygénée eut agi comme tous les autres antiseptiques c'est-à-dire que si une fois introduite dans le lait, elle s'y était conservée intacte, le lait se serait trouvé, comme dans le cas de l'emploi du formol, de l'acide salicylique, du borax, etc., mélangé d'un antiseptique, inoffensif peut-être, mais n'aurait plus été, dans tous les cas, du lait naturel.

En 1882, MM. Paul Bert et P. Regnard (*C. R.*, t. XCIV, p. 1383) avaient constaté que l'addition d'eau oxygénée à du lait en entravait la fermentation, mais que ce liquide n'était pas capable de la détruire ; ils avaient même classé le lait dans la catégorie des substances *n'agissant aucunement* sur l'eau oxygénée.

Or, comme je l'ai constaté, il n'en est pas ainsi. Quand le lait est additionné d'une quantité d'eau oxygénée à 12 volumes ne dépassant pas 2 $^0/_0$, ce qui correspond à 0,06 gr. d'H^2O^2 $^0/_0$, au bout de 6 à 8 heures, celle-ci est décomposée en eau et oxygène qui se dégage, de telle sorte qu'il ne reste plus rien dans le lait.

On peut le constater en plaçant dans un appareil convenable un volume connu de lait additionné d'eau oxygénée dans la proportion de 2 $^0/_0$ et recueillant le gaz qui se dégage. Au bout de 8 heures, si l'on mesure le volume de gaz dégagé, on le trouve sensiblement égal à celui que pouvait fournir la quantité d'eau oxygénée introduite dans le lait qui alors ne donne plus de réaction avec l'acide chromique.

Pour des quantités d'eau oxygénée supérieures à 2 $^0/_0$, la disparition de celle-ci devient de plus en plus lente à mesure que la dose est plus élevée et, à partir de 5 $^0/_0$, ce qui correspond à 0,15 gr. d'H^2O^2 $^0/_0$, la décomposition ne va presque jamais jusqu'au bout et il reste dans le lait une petite quantité d'eau oxygénée non détruite que l'on peut retrouver même après plusieurs jours.

L'eau oxygénée peut être décelée dans le lait de la façon suivante : On coagule par de l'acide sulfurique dilué 40 à 50 centimètres cubes de lait, on filtre et on agite le liquide filtré dans un tube à essai avec moitié environ de son volume d'éther et quelques gouttes d'une solution d'acide chromique. Dans le cas de la présence d'eau oxygénée, l'éther prend une coloration bleue.

Les causes de la disparition de l'eau oxygénée dans le lait sont encore assez obscures et il est en outre à observer que le pouvoir de décomposition varie beaucoup avec la nature du lait. Certains laits décomposent une proportion de 2 à 3 $^0/_0$ d'eau oxygénée à 12 volumes dans l'espace de 2 à 3 heures, d'autres nécessitent 7 à 8 heures, au-delà de 3 $^0/_0$ la décomposition, pour être complète, est presque toujours beaucoup plus lente, quoique cependant certaines variétés de lait soient capables de décomposer en quelques heures jusqu'à 5 $^0/_0$ d'eau oxygénée, mais la plupart du temps la

décomposition n'est pas complète et n'est même pas encore achevée au bout d'un mois, le lait reste alors indéfiniment stérile. Aussi dans la pratique ne devra-t-on pas dépasser la dose de 3 %.

La température ne paraît avoir aucune action sur la rapidité de décomposition de l'eau oxygénée, c'est ainsi que du lait additionné d'une même dose d'eau oxygénée, et abandonné à lui-même aux températures de + 5° et + 30° a donné les mêmes résultats, la décomposition de l'eau oxygénée a eu lieu exactement au bout du même temps. Pour conserver le lait, le meilleur mode opératoire consiste à l'additionner d'eau oxygénée le plus tôt possible après la traite, d'abandonner ensuite ce lait dans un endroit frais pendant 6 à 8 heures et de ne le livrer à la consommation qu'au bout de ce laps de temps. Ainsi traité, le lait ne présente au goût et à l'odorat aucune différence avec le lait frais ordinaire et soumis à l'action de la présure, il se coagule exactement dans le même temps que ce dernier.

Le lait traité par l'eau oxygénée dans les conditions indiquées plus haut n'est pas stérilisé, mais se conserve sans subir d'altération beaucoup plus longtemps que le lait ordinaire.

Des essais faits comparativement à diverses températures avec du lait traité par des doses variables d'eau oxygénée à 12 volumes et du lait naturel ont donné les résultats consignés dans le tableau suivant qui indique le nombre d'heures au bout desquelles le lait a commencé à s'acidifier et par conséquent ne pouvait plus être considéré comme du lait frais :

Température de 11°

	Nombre d'heures au bout desquelles l'acidification commence à se manifester
Lait naturel	24 heures
» additionné de 1 % d'eau oxygénée .	80 »
» » 2 » » .	90 »
» » 3 » » .	95 »

Température de 20°

Lait naturel	13 heures
» additionné de 1 % d'eau oxygénée .	24 »
» » 2 » » .	26 »
» » 3 » » .	32 »

Quant au lait bouilli ou simplement chauffé à 75°, son action sur l'eau oxygénée est toute différente. La décomposition de l'eau oxygénée n'a plus lieu et il en est de même si l'on additionne du lait froid d'eau oxygénée et qu'on le porte ensuite à l'ébullition.

De telle sorte que du lait chauffé à 75° ou bouilli, additionné d'une dose même très faible d'eau oxygénée peut se conserver très longtemps sans subir d'altération.

Dans le but d'établir si le lait conservé par l'eau oxygénée peut être employé sans inconvénient pour l'alimentation des enfants, M. le docteur Debout a bien voulu se charger de procéder à des expériences dans l'un des dispensaires de la ville de Rouen. Ces expériences ont été faites l'été dernier 1902 du 1er avril au 1er octobre.

Le lait immédiatement après la traite, vers 4 heures du matin, était additionné de 1,5 % d'eau oxygénée à 12 volumes, apporté au dispensaire vers 9 heures et distribué à 11 heures et demie, après s'être assuré qu'il ne renfermait plus d'eau oxygénée. Malgré la saison et les conditions souvent défecteueuses dans lesquelles le lait était placé, il s'est toujours bien conservé jusqu'au lendemain. 57 enfants ont fait usage de ce lait dont les mères se sont trouvées très satisfaites. Il s'est produit 10 décès dont 8 par diarrhée verte, 1 par méningite et 1 par bronchite, ce qui fait une moyenne de 17 % de mortalité générale et de 14 % si on ne s'occupe que des décès dus aux affections du tube digestif.

Pendant ce même laps de temps, on a compté à Rouen 1431 naissances et 391 décès d'enfants de 0 à 1 an ce qui fait une moyenne de 27,3 % et dans ces décès sont encore compris les enfants élevés au sein.

« Ma conviction, ajoute M. le docteur Debout, est que les enfants supportent sans inconvénient « aucun, le lait conservé par l'eau oxygénée. La nutrition a été parfaite et l'augmentation de « poids régulière. Notre mortalité n'a été en effet que de 17 % *pendant les fortes chaleurs*. Or, « pour qui connaît les conditions déplorables dans lesquelles sont élevés la plupart des enfants « que nous secourons, mères négligentes, biberons malpropres, encombrement, etc., c'est un « bon résultat ».

MÉTALLURGIE

La grosse métallurgie à l'Exposition de 1900 (1).

Par M. **Arthur Lodin**.
Ingénieur en chef au corps des mines.

Métallurgie du cuivre.

La métallurgie du cuivre était brillamment représentée à l'Exposition, au double point de vue de la production de ce métal et de son élaboration à l'état, soit de cuivre rouge, soit d'alliages divers. A l'inverse de ce qui se produit souvent pour le fer, la production et l'élaboration du cuivre constituent ordinairement des industries indépendantes, qui présentent rarement un développement équivalent dans un même établissement. Les usines de production du cuivre sont en général trop éloignées des centres de consommation pour que l'élaboration du métal sur place soit avantageuse au point de vue économique. Le cuivre se transporte le plus souvent sous la forme de lingots, quelquefois sous celle de mattes ou de cuivre précipité. Le traitement des minerais dans des usines situées à proximité des bassins houillers et à grande distance des exploitations minières était devenu la formule usuelle pendant la première moitié de ce siècle ; aujourd'hui, au contraire, le traitement sur place tend à reprendre la prédominance qu'il avait eue autrefois.

Tandis que les usines de transformation représentées à l'Exposition étaient presque toutes françaises, les établissements de production appartenaient, au contraire, à des pays fort divers parmi lesquels la France ne figurait pas. Avant d'étudier les procédés variés de la métallurgie du cuivre et de passer ensuite à l'examen des industries de transformation de ce métal, il convient de donner quelques indications sur l'allure générale de sa production.

Cette production a pris, au cours du XIXe siècle, un développement prodigieux, ainsi qu'il ressort des intéressants diagrammes présentés par la Compagnie française des métaux et résumés dans le tableau ci-dessous :

Périodes	Production annuelle moyenne	Prix moyen de la tonne à Paris
	tonnes	francs
1801-1810	9 000	3 900
1811-1820	9 500	3 160
1821-1830	13 500	2 440
1831-1840	22 000	2 270
1841-1850	29 000	2 120
1851-1860	50 050	2 690
1861-1870	90 000	2 098
1871-1880	119 020	1 828
1881	190 000	1 514
1882	180 000	1 660
1883	195 000	1 575
1884	210 000	1 355
1885	224 000	1 090
1886	218 000	990
1887	230 000	1 040
1888	250 000	1 890
1889	266 000	1 230
1890	282 000	1 345
1891	290 000	1 265
1892	318 000	1 130
1893	311 000	1 080
1894	330 000	990
1895	350 000	1 070
1896	378 000	1 163
1897	398 000	1 218
1898	419 000	1 282
1899	476 000	1 869

L'examen de ces chiffres montre que la production annuelle du cuivre est actuellement plus de cinquante fois plus grande qu'au commencement du XIXe siècle et qu'en même temps le prix de ce métal, calculé sur une moyenne de dix années, s'est réduit des deux tiers. La variation de la valeur du cuivre a été, dans l'ensemble, assez régulière, si l'on se borne à comparer des périodes décennales ; une seule de ces périodes, celle de 1851 à 1861, a été caractérisée par un relèvement bien accentué. D'une année à l'autre, au contraire, les variations ont été considérables. Ainsi, depuis une vingtaine d'années seulement, on a vu la valeur de la tonne de cuivre à Paris tomber deux fois au-dessous de 1 000 francs (en 1886 et en 1894) et dépasser deux fois 1 800 francs (en 1888 et en 1899).

La production annuelle du métal ne subit pas de pareilles oscillations : après s'être développée lentement jusque vers 1860, elle a commencé à augmenter, à partir de cette date, avec une rapidité croissante. Depuis une vingtaine d'années, son accroissement a été d'une rapidité réellement extraordinaire. Pendant cette période, sauf dans les années 1882, 1886 et 1893 qui ont été signalées par des rétrogradations insignifiantes, l'augmentation a été en moyenne d'environ 14 000 tonnes par an. Si la dépression des cours n'a pas été plus accentuée, c'est surtout à cause de l'augmentation considérable de consommation due au développement de l'industrie électrique.

(1) La publication du rapport (groupe XI, classe 64) de M. Arthur Lodin dans ses parties principales, vient compléter l'étude de nos collaborateurs sur l'Exposition de 1900.

L'importance de la production du cuivre dans le monde est représentée, pour l'année 1899, par les chiffres ci-dessous :

	tonnes		tonnes
Allemagne	23 836	Mexique	19 427
Austro Hongrie	1 529	Terre-Neuve	2 743
Espagne	55 750	République Argentine	66
Grande-Bretagne	559	Bolivie	2 540
Italie	3 048	Chili	25 400
Norvège	3 658	Pérou	5 248
Portugal	3 658	Afrique australe	6 594
Suède	528	Japon	28 001
Russie	6 096	Australie	21 082
Canada	6 838	Total	475 976
Etats-Unis	263 685		

La métallurgie du cuivre était représentée à l'Exposition par un assez grand nombre de producteurs appartenant à des pays éloignés les uns des autres et employant des méthodes de travail fort diverses. Cependant les procédés de voie humide n'y figuraient pour ainsi dire pas, par suite de l'abstention des grandes exploitations de pyrite cuprifère du Midi de l'Espagne et du Portugal

Parmi les procédés de voie sèche, l'ancienne méthode galloise fondée sur l'emploi exclusif du four à réverbère n'avait aucun représentant ; il est bien rare, d'ailleurs, qu'elle soit appliquée aujourd'hui dans sa pureté primitive. Il eût été intéressant néanmoins de mettre en évidence les améliorations que les usines de Butte City (Montana) ont apportées à la fonte pour mattes par l'agrandissement des réverbères employés à cette opération.

La réduction des minerais oxydés au four à cuve a eu, dans l'Arizona, pendant une certaine période à partir de 1880, une importance considérable qui a décru rapidement à mesure que les mines s'approfondissaient et que la proportion des minerais sulfurés allait en diminuant. Parmi les exposants de la Classe 64, les United Globe Mines étaient la seule usine employant cette formule de traitement.

Aux usines du Boléo (Californie mexicaine), on obtient encore un peu de cuivre brut dans la fusion au four à cuve, mais la matte est devenue le produit principal de cette opération.

Presque toutes les formules actuellement en usage commencent par un grillage suivi d'une fusion pour mattes opérée au four à cuve ; elles se terminent par un affinage et un raffinage du cuivre brut opérés au réverbère sans interruption. C'est dans la partie moyenne de l'ensemble des opérations, c'est-à-dire la transformation de la matte bronze en cuivre brut, qu'apparaissent de nombreuses variantes. Parfois cette transformation se fait par voie de fusion de la première matte au four à cuve, après grillage ; d'autres fois, elle s'opère au réverbère, variante dont nous n'aurons à citer ici aucun exemple ; tantôt enfin elle s'effectue au convertisseur, comme dans les usines de Röros, de Bisbec, etc. L'usine d'Eguilles (Vaucluse) mérite à cette occasion une mention spéciale parce qu'elle emploie un convertisseur d'un type nouveau, inventé par M. P. David, directeur de l'usine, et désigné par lui sous le nom de sélecteur.

Les procédés électrolytiques sont employés un peu partout pour la séparation des métaux précieux contenus dans le cuivre brut, mais c'est surtout aux Etats-Unis qu'ils ont pris un développement considérable. Certains des pays où la production métallurgique du cuivre a le plus d'importance, notamment l'Espagne, la Grande-Bretagne, l'Allemagne, l'Italie, le Chili, l'Afrique australe, l'Australie et la Tasmanie, n'étaient pas représentés.

La Russie ne l'était que par l'usine de Vouya, annexe des établissements de Nijni Taguil, appartenant aux Héritiers Paul Demidoff. Nous avons déjà eu l'occasion d'insister sur l'intérêt que présente la notice publiée à l'occasion de l'Exposition par M. Jaunez-Sponville, directeur de ces établissements. Il est regrettable que la métallurgie du cuivre à Kédabeg et Kalakent (Transcaucasie) n'ait pas figuré à l'Exposition, étant donné que l'emploi du naphte comme combustible lui donne un caractère tout spécial.

Parmi les vieilles exploitations européennes, les unes s'étaient abstenues, les autres n'exposaient que pour la forme. C'est ce dernier parti qu'avait adopté la vieille exploitation de Szomolnok (Schmöllnitz), appartenant actuellement à la Société des mines et hauts fourneaux de la Haute-Hongrie. Cette mine, dont l'exploitation remonte au commencement du XIII[e] siècle, ne donne plus aujourd'hui que des pyrites à faible teneur en cuivre (55 000 tonnes par an) et des eaux cuivreuses desquelles on retire annuellement 20 tonnes de cuivre par cémentation.

Des échantillons de cuivre précipité et de sulfate de cuivre étaient annexés à l'exposition de la Société de la Haute-Hongrie dans la Classe 63.

A Fahlun (Suède), l'exploitation des mines de cuivre remonte à une époque au moins aussi lointaine qu'à Schmöllnitz ; la société exploitante, connue sous le nom de « Stora Kopparberg » (la grande mine de cuivre), a conservé sa constitution depuis l'origine. Fondée vers 1225, elle a, depuis cette époque, produit 500 000 tonnes de cuivre, 16 500 tonnes d'argent et 1 200 kilogrammes d'or, le tout représentant une valeur de 1 400 millions de francs. Aujourd'hui les travaux ont atteint 360 mètres de profondeur ; leur développement de galeries est d'environ 30 kilomètres, mais leur productivité n'est pas en proportion de leur grande étendue. La production annuelle du cuivre à Fahlun, qui avait dépassé 3 000 tonnes au cours du XVII[e] siècle et représentait alors la moitié de celle du monde entier, n'est plus que 400 tonnes de cuivre métallique et de 1 600 tonnes de sulfate de cuivre (soit en tout 450 tonnes de cuivre environ). On obtient en même temps, il est vrai, 400 kilogrammes d'argent, 100 kilogrammes d'or, 300 tonnes de sulfate de fer, 1 000 tonnes d'oxyde de fer vendu comme couleur rouge, enfin 3 000 tonnes d'acide sulfurique. Néanmoins l'exploitation des mines de Fahlun n'est plus aujourd'hui qu'un élément secondaire de l'activité de la Société de Stora Kopparberg. L'industrie du bois, celle de la pâte de bois et, plus récemment, la fabrication du papier, enfin la métallurgie du fer et de l'acier

sont l'objet principal de cette société, dont l'actif représente actuellement une cinquantaine de millions de francs pour un capital nominal de 13 500 000 francs seulement. En fait, l'exposition de Stora Kopparberg dans la Classe 64, fort intéressante au point de vue sidérurgique, ne renfermait aucun spécimen concernant la métallurgie du cuivre.

Il en était autrement pour un autre établissement situé également dans la péninsule scandinave et d'une ancienneté déjà fort respectable, bien que notablement inférieure à celle des mines de Fahlun. La société minière dite Röros Kobberwœrk, dont le siège social est à Trondhjem (Norvège), fonctionne depuis l'année 1644, date de la découverte de l'une de ses mines, Storvartsgrube. Les autres mines qu'elle exploite actuellement ont été ouvertes, l'une, Kongensgrube, en 1657 et l'autre, Muggrube, en 1770. La mine Storvarts donne du minerai riche, tenant 7,20 % de cuivre en moyenne ; Muggrube et Kongensgrube, des minerais renfermant 5 1/2 % de cuivre dans le cas de la première, 5 % dans celui de la seconde. Kongensgrube fournit en outre une certaine quantité de pyrite de fer cuprifère pour l'exportation, tenant 44 à 45 % de soufre, avec 3 % de cuivre dans les gros morceaux, 2 à 2,5 % dans les menus.

Il y a peu de temps encore l'installation des usines et des mines de Röros était des plus primitives ; elle a subi une transformation complète. Les usines disposent d'une puissance électrique de 600 chevaux empruntée à la chute de Kuraasfossen ; elles sont reliées au chemin de fer, soit par des embranchements ordinaires, soit par des câbles aériens. Leur production est actuellement de 20 000 tonnes de minerai d'exportation et de 20 000 tonnes de minerai de fusion rendant 800 tonnes de cuivre.

Il y a une quinzaine d'années, le traitement métallurgique de Röros représentait encore l'ancienne formule suédoise dans son intégralité. Il comprenait un premier grillage effectué en tas, puis une fusion dans un four à cuve, de section carrée, muni de trois tuyères et d'un creuset extérieur. La matte obtenue était grillée en stalles, puis fondue pour cuivre noir dans un deuxième four à cuve, ne différant du précédent qu'en ce qu'il était muni d'un creuset intérieur. Le cuivre noir était enfin affiné et raffiné au bas foyer.

Cette méthode traditionnelle, n'exigeant que des fours très simples, construits avec des matériaux locaux, a été remplacée par une formule rappelant celle des grandes usines américaines Après grillage, le minerai est fondu dans un four à cuve du type water-jacket ; la matte obtenue, tenant environ 40 % de cuivre, est coulée directement dans un convertisseur cylindrique à axe horizontal et transformée en matte blanche. Un deuxième soufflage amène cette matte à l'état de cuivre noir, que l'on affine ensuite au réverbère.

Il est intéressant de rapprocher la composition des produits intermédiaires du travail actuel (A), tels qu'ils sont indiqués dans une note publiée à l'occasion de l'Exposition et celle qu'ils présentaient il y a une quinzaine d'années (B).

	Première matte	
	(A) %	(B) %
Soufre	23,89	24,83
Cuivre	39,70	22,95
Fer	26,16	48,21
Plomb	0,10	0,41
Zinc	1,30	1,82
Nickel et cobalt	0,20	Non dosés
Manganèse	Non dosé	0,28
Scorie incluse	8,81	1,48
Totaux	100,16	99,98

	Scorie correspondante	
	(A) %	(B) %
Silice	22,76	35,86
Protoxyde de fer	62,78	46,78
Protoxyde de cuivre	0,81	0,49
Protoxyde de zinc et de manganèse	2,80	3,49
Alumine	4,76	4,77
Magnésie	2,36	3,63
Alcalis	0,84	0,74
Soufre	—	3,20
Totaux	100,26	101,68
A déduire de la moitié du poids du soufre	1,68	1,33
Reste	98,68	100,35
Teneur en cuivre métallique	0,65	0,39

Les scories nouvelles sont beaucoup plus basiques que les anciennes ; cette modification dans leur composition coïncide avec un degré plus avancé de concentration de la matte, dû évidemment à un grillage plus complet du minerai. La teneur en cuivre est un peu plus élevée, mais la différence n'est pas assez grande pour compenser les avantages que présente, pour la bonne marche des fours à cuve, l'obtention d'une scorie très ferrifère et par suite très fusible.

Les autres produits du traitement actuel diffèrent trop de ceux de l'ancien traitement pour qu'il y ait intérêt à rapprocher leurs compositions respectives. En ce qui concerne un de ces produits, la scorie

du convertisseur, l'analyse ci-dessous a été donnée sans indication de la phase de l'opération à laquelle elle correspondait, production de la matte blanche ou production du cuivre noir :

Silice	13,54
Protoxyde de fer	61,80
Protoxyde de cuivre	11,30
Protoxyde de zinc et de manganèse	1,92
Alumine	4,19
Magnésie	1,94
Chaux	1,58
Soufre	3,21
Total	99,48
A déduire la moitié du poids du soufre	1,60
Reste	97,88
Teneur en cuivre métallique	9,04

Les produits des trois dernières phases de l'opération présentent la composition suivante :

	Matte blanche %	Cuivre brut %	Cuivre raffiné %
Cuivre	77,95	99,53	99,861 (par diff.)
Fer	1,03	0,001	0,03
Nickel	0,52	0,02	0,039
Zinc	Traces	Traces	»
Plomb	0,02	»	0,017
Argent	Non dosé	0,025	0,053
Or	Non dosé	0,0005	Non dosé
Soufre	20,56	0,011	»
Totaux	100,08	99 5775	100,00

Les analyses ci-dessus mettent en évidence la pureté du cuivre obtenu dans les usines de Röros. Ces usines, qui occupent actuellement 700 ouvriers, ont produit depuis leur origine (1644) 75 000 tonnes de cuivre, représentant une valeur de 160 millions de francs et ont donné un bénéfice de 42 millions. Le Jury de la Classe 64 leur a décerné une médaille d'argent.

La métallurgie du cuivre ne joue qu'un rôle secondaire dans l'ensemble des établissements appartenant aux Héritiers Paul Demidoff, mais les formules suivies et les produits obtenus étaient bien mis en évidence dans l'exposition de ces établissements. Leur usine à cuivre, établie à Vouya, traite :

1° Un minerai argileux provenant de la mine du Mednoroudiansk, et contenant de petits fragments de malachite, de silicates et de phosphates de cuivre ; sa teneur est de 3,5 à 4,5 % de cuivre ;

2° Un minerai ferrugineux, de même origine, composé principalement de limonite renfermant des fragments de minerais cuivreux oxydés, avec des morceaux de cuivre natif et de pyrite cuivreuse. Sa teneur moyenne est de 3 % ;

3° Une diorite, de même origine, imprégnée de minéraux cuprifères, soit oxydés, soit sulfurés. Sa teneur est de 2 à 3 % de cuivre ;

4° Une pyrite magnétique provenant d'Avrorinsk, mélangée de limonite et de débris de diorite. Sa teneur varie entre 4 et 5 % de cuivre ;

5° Une pyrite magnétique provenant de la région nord de la mine de Mednoroudiansk et contenant des débris de diorite et de calcaire. Sa teneur est de 2 % environ.

Ce dernier minerai, qui est en morceaux, alors que les autres sont à l'état de menu, était autrefois grillé d'abord, puis employé comme élément basique du lit de fusion. Aujourd'hui on préfère l'employer à l'état cru et ajouter aux charges une magnétite cuprifère, qu'on exploite dans la mine de fer de Vouissoka, située tout près de Mednoroudiansk. Cette magnétite tient 1,5 % de cuivre, c'est-à-dire un peu moins que la pyrite qu'elle remplace, mais son emploi est beaucoup plus économique, car elle n'exige aucun grillage, revient par suite à un prix représentant 23 % seulement de celui de la pyrite grillée, et peut être employée dans la proportion de 20 % du lit de fusion total, tandis qu'il fallait 30 % de pyrite grillée pour donner des scories de basicité équivalente.

La composition du lit de fusion est réglée de manière à donner une scorie généralement plus basique qu'un protosilicate et d'un degré d'acidité compris entre 3/4 et 4/3, en comptant l'oxygène de l'alumine comme oxygène basique. L'oxygène de l'alumine représente fréquemment le tiers de l'oxygène total des bases, à cause de la forte proportion d'argile contenue à la fois dans le mélange de minerais et dans les cendres du combustible consommé.

Autrefois on employait exclusivement du charbon de bois, mais la rareté toujours croissante de ce combustible limitait la production. En 1884, on commença, en vue de lui substituer le coke provenant de la mine de Lounievka, des essais qui eurent un plein succès ; le chiffre de production de ce dernier combustible limitait encore la quantité de minerai traitée annuellement. Après avoir employé une certaine proportion de coke ou d'anthracite du Donetz, on s'est décidé à mélanger au coke de Lounievka de la houille maigre provenant du même bassin. Cet essai a donné de bons résultats, bien que la teneur en cendres atteigne 20 % pour le coke et 30 % environ pour la houille. On emploie aujourd'hui un mélange composé d'un tiers de coke et deux tiers de houille crue.

Le four employé est un four à cuve en forme de tronc de cône, d'un diamètre de 1,25 m. à l'axe des

tuyères et de 1,40 m. au gueulard : la hauteur utile, comptée d'un de ces niveaux à l'autre, est de 2,20 m. et la profondeur du creuset, au-dessous de l'axe des tuyères, est de 0,58 m.

Le gueulard est fermé, en dehors des périodes de chargement, au moyen d'un cône mobile en tôle, équilibré par des contrepoids, et muni d'une cheminée cylindrique s'emboîtant dans une gaine verticale.

Les tuyères sont au nombre de dix : elles forment deux groupes de cinq, séparés par deux intervalles de 0,75 m. environ, mesurés extérieurement. L'un de ces intervalles est occupé par une embrasure voûtée, fermée ordinairement par un mur plan, au bas duquel se trouve un orifice de communication entre le creuset et l'avant-creuset du four. Les tuyères étaient jusqu'ici en fonte pleine ; on va adopter pour ces organes un type refroidi par circulation d'air.

Le four est construit en briques rouges, moulées en forme de voussoirs ; on a constaté en effet que les briques réfractaires, quatre fois plus coûteuses, ne duraient pas davantage. Les parois ont une épaisseur de brique, c'est-à-dire de 0,22 environ : elles sont consolidées par un rail posé à plat dans chaque intervalle entre deux tuyères,

L'écoulement des scories se fait d'une manière continue à travers deux bassins successifs le premier formant avant-creuset. La scorie, tenant 0,38 % de cuivre, est reçue dans des pots en fonte montés sur roues et définitivement rejetée, à l'exception de la fraction qui sort du four immédiatement avant la coulée de la matte et qui tient environ 2 % de cuivre. Cette fraction repasse dans le traitement.

La coulée de la matte a lieu toutes les 24 heures. Avant 1895, on laissait la matte liquide se solidifier sur le sol de l'usine ; aujourd'hui on la coule dans un bassin tronconique en fonte, muni à sa partie inférieure d'un orifice assez étroit qui communique avec une sorte de lingotière allongée, en fonte également. La matte passe seule par l'orifice dans la lingotière, où elle se solidifie ; il en reste un peu dans le premier bassin, avec la scorie qui vient toujours à la fin de la coulée. Cette scorie repasse dans le lit de fusion.

Après la coulée, il est nécessaire de nettoyer le creuset afin d'éviter le relèvement progressif de sa sole par l'accumulation de combustible menu, de scories et de grains ferreux. A cet effet, on démolit le petit mur qui ferme l'embrasure de coulée des scories, on engage dans les charges une plaque de fonte, soutenue par une barre transversale, on enlève les fragments de coke et le mélange de mattes et de scories qui se trouve au-dessous, on remplit au moyen de gros morceaux de coke le vide ainsi obtenu, puis on retire la plaque. La charge s'affaisse non pas sur le fond du creuset mais bien sur la couche de coke introduite, et risque beaucoup moins, par suite, d'adhérer à la sole. On referme le creuset et on donne le vent. Cette manière de procéder a quadruplé la durée des campagnes, qui n'était autrefois que d'une centaine de jours.

Les scories enlevées au cours du nettoyage tiennent environ 4 % de cuivre ; elles repassent au traitement.

Les scories normales contiennent en moyenne 0,38 % de cuivre, avec 27 à 28 % de silice, 30 % de fer et 15 % d'alumine ; elles sont rejetées.

La matte tient 22 à 23 % de soufre, 32 à 33 % de fer et 4 % de cuivre ; elle est grillée en stalles jusqu'à ce que sa teneur en soufre soit réduite à 4 %, puis fondue dans un four à cuve, à parois verticales, dont la section horizontale est un trapèze dont les angles obtus auraient été arrondis Les tuyères, au nombre de huit, sont placées sur la face d'arrière, ayant 2,20 m. de long ; la dimension, dans le sens du vent, est de 0,85 m. La profondeur du creuset est de 0,53 m. ; la hauteur du four comptée des tuyères au gueulard est de 2,25. Les parois ont une brique d'épaisseur ; elles sont consolidées au moyen de rails à plat et de frettes horizontales.

Les dispositions de coulée sont analogues à celles du four de fusion pour mattes.

Comme fondants acides, on ajoute à la matte grillée des fonds de fourneaux, du minerai de cuivre siliceux trié spécialement à la main ou, à défaut de celui-ci, du minerai argileux, des scories d'affinage et de raffinage, enfin une partie des scories de l'opération elle-même.

Les produits de l'opération sont : 1° du cuivre noir, à 93 % Cu ; 2° de la matte mince, tenant 55 % Cu ; 3° des scories riches tenant de 2 à 6 % Cu.

La coulée du cuivre noir et de la matte se pratique quatre fois par 24 heures.

Les scories, qui coulent d'une manière continue, contiennent environ 20 % de silice, 65 % de protoxyde de fer, 5 % d'alumine, plus 2 à 6 % de cuivre. Une partie repasse dans l'opération elle-même ; le reste va à la fonte pour mattes.

Les mattes minces sont grillées avec les premières mattes et fondues avec elle pour cuivre noir.

Ce dernier produit ne tient guère, en quantités notables, que du fer, du nickel, du cobalt et du soufre ; l'arsenic et l'antimoine s'y rencontrent généralement en proportion insignifiante.

L'affinage et le raffinage du cuivre brut s'effectuent aujourd'hui dans des réverbères munis soit de régénérateurs Siemens, soit de récupérateurs à circulation continue. Les premiers sont du type usité en Suède ; les seconds ont une sole sensiblement circulaire de 3,65 m. de diamètre et peu profonde, car le point le plus bas, au voisinage du trou de coulée, est à 0,15 m. seulement au-dessous du seuil de la porte de travail. La combustion s'effectue, à une des extrémités de la sole, au moyen d'un brûleur à quatre canaux plongeants, deux pour l'air et deux pour le gaz, comme dans les fours Siemens-Martin. La récupération de la chaleur est obtenue par circulation horizontale des gaz brûlés dans le sens longitudinal et de l'air secondaire dans le sens transversal, à l'intérieur d'une chambre ayant environ 5,25 m. de long, 2 mètres de large et 1,50 m. de haut.

Au cours de l'opération, on procède à six décrassages. La teneur des scories en cuivre varie entre 16 et 20 % au début du travail, 32 et 45 % vers la fin. On termine le raffinage par une addition de phosphore rouge ; on évite ainsi la production de soufflures et on obtient un cuivre de résistance supérieure. Ce métal ne retient que des traces de phosphore, 0,001 % environ ; il renferme une quantité très faible d'arsenic.

La production annuelle du cuivre à Vouya a beaucoup varié dans le courant du XIXe siècle. De 34 tonnes seulement en 1814, elle s'est élevée progressivement au chiffre de 3 249 en 1852 pour redescendre à 490 tonnes en 1881. Depuis cette époque elle s'est relevée lentement d'abord, puis plus rapidement à partir de 1897 et a finalement atteint, en 1899, le chiffre de 1 871 tonnes. Ses variations ont été en corrélation non pas avec la production de minerai, mais bien avec la quantité disponible de combustible ; si, après le minimum de 1881, la production a repris une marche ascendante, c'est qu'on a commencé à employer la houille en 1882 et le coke en 1883 ; de même, la nouvelle reprise d'activité qui s'est manifestée depuis 1897 est due à l'emploi de la houille maigre pour la fusion au four à cuve.

La métallurgie du cuivre a contribué à faire décerner aux établissements Paul Demidoff le grand prix dont il a été fait mention plus haut.

La production du cuivre aux États-Unis, qui représente plus de la moitié de celle du monde entier, était assez incomplètement représentée. Des trois grands districts producteurs, le plus important, c'est-à dire le Montana, ne figurait pas à l'Exposition. Le Michigan, qui vient au deuxième rang, n'était représenté que par quelques échantillons de la mine Tamarack. Le troisième, par ordre d'importance, l'Arizona, présentait, au contraire, une exposition fort intéressante, organisée collectivement par les trois principales sociétés exploitantes : la Copper Queen Consolidatd, à Bisbee; The Detroit Copper Company, à Morenci, et The United Globe Mines, à Globe. Deux autres centres, ceux de Clifton (Arizona Copper Company) et de Jérome (United Verde Mines), s'étaient abstenus.

Des trois sociétés exposantes, les United Globe Mines seules appliquent encore la formule qui était, à l'origine, la seule en usage dans le district, c'est-à dire la réduction directe des minerais oxydés au water-jacket, avec production directe du cuivre noir à 96 %, sans matte. Cette formule simple n'est pas précisément avantageuse quand on l'applique à des minerais très siliceux et peu fusibles, comme ceux des mines du district de Globe, situées loin des grandes voies de communication et manquant de fondants ferrugineux ou calcaires. Les scories du water-jacket tiennent dans ce district 2 % de cuivre en moyenne, tandis que les autres usines de l'Arizona, travaillant des minerais plus fusibles, où les sulfures prédominent, peuvent réduire à 0,5 % cette proportion. L'écart est assez grand pour compenser largement l'économie réalisée sur les frais d'extraction du cuivre de la matte.

Les usines de Bisbee, de Clifton et de Morenci traitent au convertisseur les mattes à 50 %, seul produit qu'elles obtiennent aujourd'hui au water-jacket. Les minerais qui alimentent ces divers établissements sont de nature assez différente. A Clifton et Morenci, le minerai est relativement siliceux et les minéraux du cuivre, soit sulfurés, soit carbonatés, y sont très disséminés dans la gangue : on doit donc les concentrer par préparation mécanique. Le minerai brut tient environ 5 % de cuivre, avec une quantité de métaux précieux trop faible pour qu'il y ait intérêt à les extraire. Son acidité oblige à ajouter au lit de fusion une certaine proportion de calcaire et d'oxyde de fer.

La fusion s'effectue, à Morenci, dans trois water-jackets de 3,05 m. de longueur intérieure sur 1,12 m. de largeur ; la matte produite est envoyée directement à deux convertisseurs du type cylindrique, à axe horizontal. Le revêtement de ces convertisseurs est fait avec un minerai argileux tenant 54 % de silice, 20 % d'alumine et 7 % de cuivre. Le métal contenu dans ce revêtement passe progressivement dans la matte. On consomme, pour cet usage, 300 tonnes environ de minerai par convertisseur et par mois

L'usine de Clifton, appartenant à l'Arizona Copper Company, interpose, entre le water-jacket et le convertisseur, un four à réverbère qui fonctionne d'une manière analogue aux mélangeurs de la sidérurgie. On avait essayé de faire séjourner quelque temps les scories de convertisseur dans cet appareil pour les appauvrir en cuivre, mais on a trouvé préférable de les renvoyer au water-jacket.

L'usine de Bisbee, appartenant à la Copper Queen Company, est la plus importante de la région, car elle produit environ 18 000 tonnes de cuivre par an ; elle peut être prise pour type de la métallurgie du cuivre dans l'Arizona.

Les minerais qui l'alimentent sont en partie oxydés, en partie sulfurés ; ils contiennent en moyenne 8 % de cuivre, après triage, avec de petites quantités d'or et d'argent. Leur gangue est tantôt argileuse, tantôt ferrugineuse : on arrive donc assez facilement à obtenir un mélange fusible, donnant une matte à plus de 50 % de cuivre. On grille une très petite portion du minerai, dont la teneur en soufre est relativement élevée. Cette opération se pratique dans deux fours rotatifs, passant chacun 8 tonnes par jour ; elle abaisse la proportion de soufre de 45 à 8 %.

Les fours de fusion sont des water-jackets rectangulaires, au nombre de quatre, ayant, comme ceux de Morenci, 3,05 m. sur 1,12 m. au niveau des tuyères et s'élargissant progressivement de ce niveau à celui du gueulard. On passe dans chacun, par 24 heures, 160 tonnes de minerai, plus les scories riches provenant des autres opérations. La composition des charges est la suivante (en kilogrammes) :

Minerai oxydé, tenant un peu de soufre	680
Minerai argileux pauvre.	450
Minerai sulfuré cru	450
Minerai grillé	45
Total	1 625

Après dix charges de minerai en morceaux, on en intercale une de briquettes faites avec du minerai menu, des poussières de carneaux et du menu coke. Les analyses ci-dessous donnent la composition comparative d'une charge moyenne et de la scorie correspondante.

	Charge %	Scorie %
Cuivre	9,1	0,6
Silice	17,1	33,8
Alumine	5,4	13,5
Chaux	Traces	1,11
Soufre	16,44	1,1
Fer	29,7	37,7
Manganèse	0,58	1,95
Zinc	Traces	Néant
Plomb	Traces	Néant
Argent	0,0031	Traces
Or	Traces	Néant
Eau hygrométrique	9,2	Néant
Oxygène (par diff.)	12,4769	(FeO) — 10,77 (MnO) — 0,57
Totaux	100,00	101,10

On consomme 12,5 % de coke de Trinidad (Colorado), combustible très impur et tenant plus de 20 % de cendres. Le lit de fusion est assez basique pour que l'introduction d'une pareille proportion d'éléments acides n'ait pas d'inconvénient.

Les matières fondues qui sortent d'un water-jacket s'écoulent à travers deux réservoirs successifs, en fonte, montés sur tourillons ; la scorie, sortant du second, se déverse dans des pots de 2 tonnes qu'une grue électrique dépose sur une plate-forme montée sur rails. La même grue enlève la poche dans laquelle on déverse le contenu des réservoirs, quand ils sont remplis de matte, et transporte cette poche à l'un des convertisseurs.

Ceux-ci sont du type cylindrique à soufflage latéral, de 2,40 m. de long et de 1,67 m. de diamètre ; ils sont soufflés sous une pression de 0,40 m. de mercure et peuvent traiter par 24 heures de 30 à 40 tonnes de matte tenant 50 % de cuivre. Si la pression du vent était moindre, l'affinage se ferait plus lentement.

Le revêtement des convertisseurs se fait au moyen de quartz aurifère, provenant du Mexique, et d'argile un peu cuprifère, provenant de la mine. Il doit être réparé au bout de quatre opérations.

Chaque opération comprend deux soufflages successifs pour matte blanche, suivis d'un soufflage pour cuivre noir. On introduit une charge de matte tenant de 53 à 55 % de cuivre, avec un peu de zinc, de plomb, de nickel et de simples traces d'arsenic et d'antimoine, on l'amène à l'état de matte blanche, tenant 79 % de cuivre, puis on incline le convertisseur pour évacuer la scorie produite et verser une nouvelle charge de matte à 55 %. On recommence le soufflage ; après avoir ramené le bain à l'état de matte blanche, on coule les scories aussi complètement que possible, en tirant au râble la partie trop visqueuse pour s'écouler d'elle-même ; enfin, on souffle de nouveau jusqu'à production de cuivre noir, tenant 98 à 99 % de cuivre, avec 0,15 à 0,18 % de fer et des proportions encore moindres de plomb et de nickel. L'antimoine et l'arsenic sont réduits à 0,02 % environ ; l'argent se trouve dans la proportion de 420 grammes, l'or, dans celle de 7 à 8 grammes par tonne. Le métal est vendu aux usines de raffinage électrolytique.

Les scories de l'opération ont une composition assez constante ; elles contiennent de 33 à 40 % de silice, de 45 à 50 % de fer et de 3 à 6 % de cuivre. Elles sont renvoyées au premier réservoir de coulée des water-jackets où elles s'appauvrissent en cuivre en réagissant sur la matte.

Les diverses phases du traitement qui vient d'être décrit étaient mises en évidence dans la remarquable exposition collective établie par les soins de M. James Douglas, dont l'initiative a contribué dans une très large mesure au développement de l'industrie du cuivre dans l'Arizona. La Copper Queen Mining Company a obtenu un grand prix dans la classe 64.

Le traitement appliqué aux mines du Boléo (Californie mexicaine) présente d'assez grandes analogies avec celui pratiqué dans l'Arizona, dans sa première partie du moins ; il a subi progressivement des transformations analogues. Au début, la fusion au four à cuve, opération à laquelle le traitement se trouvait réduit, ne donnait guère que du cuivre brut et des scories, mais le développement progressif de l'exploitation en profondeur a donné lieu à une augmentation correspondante de la proportion relative de matte. Aujourd'hui l'on obtient des 2/3 au 3/4 du cuivre total sous forme de matte à une teneur de 60 à 65 %.

Dès l'origine on avait obtenu une certaine quantité de matte avec le cuivre brut. Les zones superficielles du gîte contenaient en effet une forte proportion de sulfate de chaux, accompagnant des silicates, carbonates et oxychlorures de cuivre ; une partie de ce sulfate se réduisait au four à cuve et donnait lieu à la formation de matte.

Dans les zones profondes du gisement, le cuivre est à l'état de mouches de sulfure noir, si finement disséminées dans une gangue argileuse que la concentration par lavage est pratiquement impossible. On est donc obligé de passer tout à la fusion. Cette opération s'effectuait facilement à l'origine, quand on exploitait des minerais relativement riches en oxydes de fer et de manganèse. Elle est devenue de plus en plus difficile, à mesure que la proportion relative das minerais siliceux introduits dans les lits de fusion a dû être augmentée, pour permettre l'accroissement de la production, quadruplée au cours des dix dernières années.

Pour atténuer les inconvénients résultant du changement de la composition moyenne des minerais disponibles, on a développé le triage autant que possible : cette opération s'effectue sur des toiles sans

fin. De plus on a cherché à faciliter la marche des fours en séparant complètement le menu par deux criblages successifs sur grilles inclinées, effectués l'un à la mine au chargement en wagons, l'autre à la fonderie, à la sortie du minerai des trémies où il est emmagasiné, immédiatement avant le chargement dans le four. Les menus ainsi séparés représentent 56 % du total ; on les agglomère en boulets ovoïdes, sans addition d'aucune sorte, au moyen de machines munies de cylindres à alvéoles, passant chacune 25 tonnes à l'heure et absorbant 33 chevaux. Cette opération, qui ne coûte que 1 franc par tonne, a permis de réduire la pression du vent de 0,72 m. d'eau à 0,42.

Autrefois on fondait les minerais sans addition. L'augmentation de la silice et la diminution des oxydes de fer et de manganèse dans leur composition moyenne ne permettent plus de procéder ainsi. Après avoir essayé d'introduire dans le lit de fusion des rognures de fer-blanc, dans la proportion de 0,5 à 2 %, et d'augmenter ainsi la perméabilité de la charge pour le vent, on a dû prendre le parti d'ajouter de 5 à 10 % de calcaire. Malheureusement ce calcaire, exploité près de la fonderie, est d'un emploi peu avantageux, car il contient 18 % de silice pour 42 % de chaux.

Le coke est amené de Westphalie ou du South Wales par des voiliers faisant le tour du cap Horn ; il donne, dans ce long transport, une certaine proportion de menu qui est séparé avec soin et brûlé sous les chaudières, sur des grilles soufflées. La proportion du coke consommée dans les fours à cuve représente 15 % du poids du lit de fusion.

Les fours employés sont de grands water-jackets rectangulaires ayant 3 mètres de long et 0,90 m. de large au niveau des tuyères. Leurs parois sont formées de bâches à eau sur 1,75 m. de hauteur, depuis 0,375 m. au-dessous de l'axe des tuyères jusqu'à 1,375 m. au dessus. Les deux petites faces sont verticales sur toute leur hauteur ; les deux grandes s'inclinent vers l'extérieur un peu au-dessus des tuyères et forment ainsi des étalages à très forte pente jusqu'au niveau où le four atteint une largeur intérieure de 1,24 m. c'est-à-dire vers 0,70 m. au-dessus de l'une des tuyères ; elles redeviennent ensuite verticales.

Au-dessus des bâches à eau se trouve une cuve à parois verticales, de 1,40 m. de haut, portant à 2,775 la hauteur totale au-dessus de l'axe des tuyères.

En réalité, la hauteur utile est réduite de 0,45 m. par le plongement à l'intérieur des charges, au-dessous de la plate-forme du gueulard, du canal rectangulaire de prise de gaz, ayant en plan 2,40 m. sur 0,60 m. Au-dessus du gueulard, ce canal se resserre dans le sens longitudinal jusqu'à ce que sa section devienne un carré de 0,60 m. de côté ; il se raccorde ensuite avec une galerie horizontale de grand développement qui va aboutir à une cheminée.

La galerie sert de chambre de condensation pour les poussières, dont la proportion a d'ailleurs beaucoup diminué depuis qu'on pratique l'agglomération des menus ; de 5 % du poids chargé, elle s'est réduite à 0,5. Au moment où l'on procède au nettoyage de la galerie, les fumées sont dirigées dans l'atmosphère par une petite cheminée prolongeant la hotte centrale.

La construction des water-jackets avait donné lieu primitivement à des difficultés assez sérieuses. Les premières bâches à eau présentaient sur leur face interne des rivures suivant lesquelles se produisaient des fuites ; comme l'on employait de l'eau de mer pour le refroidissement, cette eau, coulant à l'intérieur du four, amenait une volatilisation du cuivre sous forme de chlorure. Après avoir essayé de substituer le cuivre au fer, on est revenu à l'emploi de la tôle d'acier, emboutie de manière à éviter les rivures intérieures.

D'autre part, on introduit l'eau froide par des orifices situés à 0,30 m. seulement au-dessus du bord supérieur des bâches, niveau auquel s'évacue l'eau chaude. On obtient ainsi une température assez uniforme sur toute l'étendue verticale des parois métalliques.

Ces diverses modifications ont permis d'assurer aux bâches une durée de plusieurs années.

Les fours actuels ont neuf tuyères sur chaque grande face, alors que les anciens n'en avaient que cinq ; cet accroissement de leurs dimensions a permis d'élever à 145 tonnes la quantité de minerai traitée par 24 heures, alors qu'elle n'était que de 75 à 80 tonnes avec les anciens fours, d'augmenter la régularité de l'allure et de réduire les consommations de combustible et de main-d'œuvre. Le soufflage se fait au moyen de ventilateurs Root, alimentant une conduite générale unique, sous la pression de 0,42 m. d'eau, à raison de 10 mètres cubes d'air par kilogramme de coke brûlé.

Le creuset du four est en briques, revêtu de tôle extérieurement ; il repose sur une plaque de fonte, supportée par des colonnes de fonte à 0,60 m. au dessus du sol d'usine. Il présente, au milieu de chacun des longs côtés, un trou de coulée pour le cuivre et la matte, et, sur chaque petit côté, un orifice de coulée pour la scorie. Celle-ci s'écoule, d'une manière à peu près continue, dans de grands récipients en fonte, montés sur roues, d'une capacité de 20 tonnes et placés entre deux fours, au fond d'une fosse d'où on peut les remonter en les tirant sur un plan incliné. Les grenailles métalliques entraînées se concentrent au fond de ces pots.

La coulée du cuivre et de la matte se fait de temps en temps, dans des lingotières. Les deux produits se séparent par différence de densité ; on les détache à coups de masse après solidification. Ils sont expédiés tels quels aux usines européennes.

Parmi ces usines, nous devons citer celle de la Compagnie française des métaux, à Givet, qui consomme une quantité considérable de matte du Boléo. Elle la traite pour cuivre noir au réverbère ; l'opération dure de 48 à 60 heures suivant la proportion de corps étrangers contenue dans la matte. Le cuivre noir obtenu contient environ 3 % de fer, 1 % de nickel et de cobalt, 5 à 8 % de soufre et seulement des traces d'arsenic et d'antimoine. Ces impuretés disparaissent presque complètement dans l'affinage au réverbère ; le cuivre obtenu est très ductile et sert spécialement à la fabrication des tube et des foyers de locomotives.

Les analyses ci-dessous, publiées par la Compagnie du Boléo, complètent les indications précédentes sur le traitement métallurgique subi par les minerais :

Désignation	Composition moyenne du minerai de la mine Providence		Composition de la scorie du Water-Jacket	
	En 1889	En 1900	En 1889	En janvier 1900
Humidité	21,88	29,50	—	—
Perte au feu	18,33	12,02	—	—
Silice	18,71	29,41	43,68	50,98
Alumine	2,31	8,31	7,09	15,88
Oxyde de fer	8,94	4,24	14,74	10,99
Oxyde de manganèse	12,35	3,04	18,52	6,72
Chaux	3,33	1,82	5,64	8,00
Magnésie	4,64	2,72	6,75	6,23
Oxyde de cuivre	7,57	6,44	1,02	1,96
Soufre	1,88	1,90	—	—
Totaux	99,94	99,40	99,33	99,86
Cuivre métallique	6,60	5,14	0,83	0,85

Désignation	Cuivre noir %	Matte %	Cuivre affiné obtenu à Givet avec la matte %
Cuivre	96,250	63,86	99,749
Soufre	0,767	22,35	0.016
Manganèse	—	2,12	—
Fer	0,837	10.02	0,024
Zinc	0,422	—	
Nickel	0,230	0,49 (Nickel et Cobalt)	0,075 (Nickel et Cobalt)
Cobalt	0,325		
Plomb	0,422	Non dosé	0,002
Bismuth	—	0,14	néant
Argent	?	0,02	0,028
Arsenic	?	0,01	0,005
Antimoine	0,013	0,08	0,020
Phosphore	0,012	—	—
Silice	—	0,78	—
Chaux et magnésie	—	0,08	—
Total	99,278	99,95	99,919

L'installation de la fonderie de la Compagnie du Boléo, à Santo Rosalia, a été faite de manière à réduire autant que possible les dépenses de main-d'œuvre. En arrière des sept fours de fusion se trouve une série de réservoirs dans lesquels le minerai, amené par voie ferrée d'une distance de 3 à 15 kilomètres, se décharge automatiquement ; le coke est emmagasiné de la même manière Des wagonnets métalliques, circulant au niveau du plancher du gueulard du four, reprennent les matières et les déversent dans les fours, après pesée sur des bascules enregistreuses.

L'enlèvement des scories, coulées dans des pots de 20 tonnes environ, se fait au moyen d'une locomotive qui amène les pots à un atelier spécial. Là on coule les scories en blocs de 10 tonnes qu'on laisse refroidir lentement ; ces blocs, d'une densité moyenne de 3,5, servent à construire la partie supérieure d'une jetée ; ils sont mis en place au moyen d'une grue, sur un soubassement de galets. La longueur de jetée construite par cette méthode est déjà de 590 mètres dont 190 parallèles à la côte ; la partie abritée atteint les fonds de 10 mètres.

La Société du Boléo a obtenu un grand prix dans la classe 64.

Une autre usine mexicaine, celle d'Aguas Calientes, traite une quantité assez importante de minerais de cuivre argentifères, bien que la métallurgie du plomb constitue son objet principal.

Les minerais de cuivre sont fondus au four à cuve, et la matte produite est affinée au convertisseur. Les fours à cuve, au nombre de trois, peuvent passer chacun 160 tonnes par jour : les minerais que l'on y traite contiennent de 8 à 12 % de soufre et ne semblent pas avoir subi de grillage préalable. Les scories produites renferment 38 % de silice. 28 à 29 % de protoxyde de fer et 22 % de chaux.

La matte est transformée en cuivre brut à 99 % Cu, dans deux convertisseurs dont le revêtement est fait avec un mélange de minerais argentifères, les uns quartzeux, les autres argileux, provenant du district de Pachuca. On arrive ainsi à récupérer, par voie de dissolution dans le cuivre, l'argent que contient le revêtement.

Le soufflage est effectué, sous la pression de 1,4 kil., au moyen d'un compresseur à pistons, conduit par un moteur Corliss, de 250 chevaux. Les coulées sont de 20 tonnes de cuivre brut : chaque opération dure de trois à six heures.

La production annuelle moyenne des quatre dernières années a été de 3.160 tonnes de cuivre brut. Le métal est envoyé, comme le plomb argentifère, à l'usine de la maison Guggenheim, à Perth Amboy (New-Jersey).

Le Japon possède encore des usines à cuivre, telles que celles de Koïzumi, qui n'emploient pour les

fusions successives que des bas foyers, mais ces usines n'avaient envoyé à l'Exposition aucun échantillon de leurs produits. La seule usine exposante, celle de Hibira (île de Kiou Siou), emploie des fours Pilz pour effectuer la fonte pour matte et de grands bas foyers rectangulaires pour la transformation de cette matte en cuivre noir.

Elle traite des minerais contenant de la chalcopyrite, de la pyrite de fer et du quartz, à une teneur de 5 % de cuivre en moyenne.

Les minerais sont grillés en tas ou en stalles couvertes, avec une consommation de 2,5 % de combustible, puis passés dans deux fours Pilz ; la consommation dans ces fours est de 112 kilogrammes de coke et 53 kilogrammes de charbon de bois par tonne de minerai grillé. La matte produite est affinée pour cuivre dans des bas foyers carrés connus au Japon sous le nom de *mabukidoko*. Les foyers sont excavés dans le sol et construits en maçonnerie avec revêtement intérieur en briques. Ils ont environ 0,60 m. de côté, avec une profondeur de 0,45 m. Ils sont munis de tuyères latérales horizontales de 0,05 m. de diamètre, et d'une tuyère plongeante, de 0,06 m. de diamètre, placée au fond du four. Celle-ci sert à oxyder le bain ; les autres sont utilisées pendant la période de raffinage. On y brûle environ 90 kilogrammes de coke et 150 kilogrammes de charbon de bois pour affiner une tonne de matte.

L'usine de Hibira produit annuellement 600 tonnes environ de cuivre brut tenant Cu, 99,30 % : Fe, 0,01 % ; Ni, 0,11 % ; Co, 0,05 % ; Sb, 0,007 % ; S, 0,51 %.

Ce cuivre est exporté pour la plus grande partie.

M. Masataku Naïtô, exploitant de l'usine d'Hibira, a obtenu une mention honorable.

Les autres usines japonaises produisant du cuivre appliquent des formules très diverses. A Besshi (production : 2 425 tonnes en 1897) on emploie dans l'usine de Besshi même la méthode usitée à Hibira, dans l'usine annexe de Niibama, la méthode suédoise. Cette deuxième formule est adoptée exclusivement à Ani (production : 1 098 tonnes de cuivre en 1897). A Ashio, établissement plus important encore que les précédents, puisqu'il a produit près de 6 000 tonnes de cuivre en 1897, on traite au convertisseur les mattes obtenues au four à cuve. Ces usines importantes n'ayant rien exposé, nous renverrons, pour tous détails sur leur fonctionnement, à l'intéressant volume publié sous le titre *Les mines du Japon* par la Commission impériale.

La même publication donne des renseignements sur les usines de Kosaka et d'Arakawa, qui avaient envoyé des échantillons de cuivre, sans figurer cependant au catalogue. La première traite des minerais très argentifères ; elle applique d'abord le procédé Augustin à une partie de ces minerais et grille le reste en stalles couvertes. Le tout est aggloméré en briquettes, et fondu dans des water-jackets rectangulaires, à extrémités arrondies, ayant 2,55 m de long et 1,35 m. de large. Les mattes coulées en plaques minces, puis finement broyées, sont grillées au réverbère, agglomérées en briquettes et fondues dans des fours Pilz de 0,90 m. de diamètre aux tuyères ; ces fours donnent une matte riche qui est grillée et fondue une deuxième fois. On obtient ainsi un cuivre brut argentifère et aurifère d'où l'on extrait les métaux précieux par la méthode de liquation plombeuse. La production de cuivre dans cette usine est peu importante, car elle a été de 123 tonnes seulement en 1897, mais celle d'argent a été de 6 098 kilogrammes dans la même année. L'usine d'Arakawa, dont la production correspondante a été de 337 tonnes de cuivre, travaille suivant la même formule que celle d'Hibira.

Sélecteur Paul David. — Le convertisseur est aujourd'hui un appareil d'usage courant dans la métallurgie du cuivre. Nous avons eu déjà l'occasion de mentionner son emploi à l'usine de Röros et dans l'Arizona. Mais jusqu'à ces derniers temps, tous les convertisseurs employés pour le traitement des mattes cuivreuses étaient munis de tuyères latérales. Depuis les expériences faites par M. Manhès, à Eguilles, de 1881 à 1883, personne ne discutait la nécessité d'introduire le vent dans la matte liquide, au-dessus du bain de cuivre métallique ; celui-ci se serait solidifié immédiatement, croyait-on, au contact de l'air froid. Les obstructions qui se produisaient fréquemment au cours du soufflage à travers la matte semblaient fournir une preuve suffisante de l'exactitude de cette théorie.

L'usine d'Eguilles, où elle avait été établie, est arrivée aujourd'hui à la modifier considérablement à la suite d'une série d'études ayant pour objet principal la séparation des impuretés et des métaux précieux contenus dans les mattes cuivreuses. Ces études ont abouti à la création d'un type spécial de convertisseur désigné sous le nom de *sélecteur*, par son inventeur, M. Paul David, directeur de la Société des cuivres de France, qui exploite actuellement l'usine d'Eguilles.

Le sélecteur Paul David est monté sur un chariot à quatre roues, comme le convertisseur cylindrique à axe horizontal, mais ses dispositions générales se rapprochent plutôt de celles adoptées par Bessemer pour l'affinage de la fonte. Son enveloppe extérieure, en tôle rivée, est de forme sphérique : elle peut tourner autour d'un axe incliné à 30 degrés environ. Son mouvement de rotation est guidé par un tourillon creux, servant à assurer l'introduction du vent, et par une ceinture en fer, qui correspond à l'équateur de la surface sphérique et roule sur des galets. La boîte à vent d'une part, la tubulure servant à l'évacuation des gaz, d'autre part, se trouvent placées aux deux extrémités d'un diamètre que l'on peut placer dans une position verticale.

Sur l'hémisphère de l'enveloppe situé du côté du gueulard du convertisseur, au voisinage de celui-ci, on a ménagé un renflement latéral qui doit correspondre à la partie la plus basse de l'appareil au moment où se produit le déversement du contenu, par suite de l'inclinaison de l'appareil d'un côté déterminé, vers la gauche, par exemple. Ce renflement permet de ménager dans la paroi interne du convertisseur une cavité dans laquelle les éléments les plus denses du bain liquide viendront naturellement se réunir. Un trou de coulée, ménagé au fond de cette cavité, permettra d'évacuer au dehors la fraction de la masse totale que l'on aura ainsi séparée. C'est cette disposition qui a motivé le nom de sélecteur, donné à l'appareil. Le revêtement est en pisé siliceux, comme d'ordinaire ; la cavité intérieure est limitée par une surface de révolution, de profil pyriforme, disposée de manière que son axe soit vertical quand le convertisseur est dans la position de soufflage.

Les tuyères sont réparties sur le fond suivant un certain nombre de génératrices d'un hyperboloïde

de révolution, et présentent une inclinaison assez faible sur la verticale. Le soufflage se fait donc à travers le cuivre métallique, dès que celui-ci a commencé à se séparer du bain liquide. Cette manière de procéder ne semble pas donner lieu à une obstruction fréquente des tuyères, tant s'en faut, car un des avantages revendiqués en faveur de la disposition nouvelle est une facilité plus grande pour le passage du vent et une diminution marquée des projections qui peuvent s'effectuer par le gueulard. Il est vrai qu'on explique ces résultats, en contradiction avec les principes de l'ancien brevet Manhès, par l'influence de l'inclinaison des tuyères sur l'axe de l'appareil. Cette inclinaison provoquerait, paraît-il, dans le bain de matte, un mouvement giratoire qui empêcherait les obstructions de se former. Il est permis de mettre en doute l'efficacité de ce détail de construction et de se demander si un brassage provoqué par une ascension verticale du courant gazeux, avec descente du courant liquide le long des parois, ne serait pas tout aussi efficace qu'un mouvement giratoire provoqué par une inclinaison des tuyères ne dépassant pas quelques degrés par rapport à la verticale. En réalité, la pratique a conduit à appliquer aux convertisseurs à cuivre les dispositions générales adoptées, il y a une quarantaine d'années, par Bessemer, pour les convertisseurs à acier. Dans l'un comme dans l'autre cas, le soufflage par le fond est la solution la plus satisfaisante, tant au point de vue de la bonne utilisation du vent qu'à celui de la conservation du revêtement. Cette solution présente un seul inconvénient, celui d'exiger une pression de vent notablement plus forte que le soufflage latéral, mais les suppléments de frais entraînés par l'augmentation de puissance des machines sont plus que compensés par l'économie et la rapidité de travail.

Le fonctionnement du sélecteur, comparé à celui de l'ancien convertisseur à soufflage latéral, ne présente de différences essentielles qu'à partir du moment où la matte s'est enrichie en cuivre au delà d'une teneur de 80 % et où le métal commence à se séparer. Jusque-là la marche du travail est sensiblement identique. Le convertisseur, amené devant le four à cuve servant à la fusion des minerais, est placé de manière que son axe soit horizontal, la poche latérale se trouvant du côté supérieur il reçoit alors sa charge normale de matte liquide. Il est ramené au-dessous de la hotte servant au dégagement du gaz et son tourillon creux est raccordé avec la conduite de vent. On commence à souffler, puis on ramène l'axe du convertisseur dans la position verticale : l'air, traversant le bain de matte, oxyde d'abord le sulfure de fer ; un éclaircissement très marqué de la flamme indique le moment où il ne reste plus dans l'appareil que du protosulfure de cuivre. Si, à partir de ce moment, on continue le soufflage pendant une courte période, on provoque la séparation d'une petite quantité de cuivre impur, entraînant à la fois l'arsenic et l'antimoine qui ne se sont pas volatilisés antérieurement, la totalité de l'or contenu dans le bain et une fraction relativement faible de l'argent. Cette séparation aura donc le double avantage d'assurer une épuration complète de la masse principale du cuivre et de permettre d'extraire l'or, même en très faible proportion, grâce à la concentration de ce métal précieux dans une quantité de cuivre relativement faible.

Pour la réaliser pratiquement, on commence par couler la scorie au moment où l'élimination du fer vient d'être terminée ; on termine l'enlèvement de cette scorie au rable, on redresse le convertisseur et on recommence le soufflage pendant quelques minutes, puis on incline l'appareil de manière à ce que sa poche latérale se trouve en dessous du convertisseur. Après un repos de deux ou trois minutes, le cuivre impur s'est réuni dans la poche latérale ; on perce le trou de coulée et on le rebouche avec un tampon en terre réfractaire, dès qu'on voit arriver la matte. Pour faciliter la coulée suivante, on enfonce dans le bouchage une broche en bois assez longue pour arriver au contact du bain de matte ; cette broche se carbonise lentement au cours de l'opération.

On redresse ensuite l'appareil et on souffle jusqu'à obtention de cuivre brut tenant de 98 à 99,5 % de cuivre métallique. La coloration rouge sombre de la flamme et des projections de petits globules de cuivre métallique indiquent le moment où ce résultat est obtenu. La coulée de cuivre brut se fait dans des lingotières disposées sur un wagonnet.

Avec une pression de vent s'élevant à 35 centimètres de mercure et une charge de 1 200 kilogrammes de matte, l'opération dure une heure un quart environ. Elle est sensiblement plus rapide qu'avec le soufflage latéral ; l'entretien du garnissage est moins coûteux et le personnel nécessaire moins nombreux. On n'a plus besoin, en effet, comme dans le convertisseur à soufflage latéral, d'avoir deux manœuvres occupés constamment à déboucher les tuyères.

La séparation d'une petite quantité de cuivre impur et aurifère permet de raffiner facilement et économiquement, par voie électrique, la masse principale du métal. Le traitement par la même voie, du *bottom* cuivreux impur présente au contraire des difficultés sérieuses, que l'usine d'Eguilles semble d'ailleurs être arrivée à résoudre. Dans tous les cas, le traitement par dissolution dans l'acide sulfurique peut fournir une solution du problème, étant donné le poids relativement faible de la matière à traiter.

En résumé, le sélecteur Paul David constitue un progrès réel dans la métallurgie du cuivre ; son emploi contribuera, dans une certaine mesure, à faciliter le traitement des minerais impurs contenant des métaux précieux. Cet appareil, présenté à l'exposition par la Société des cuivres de France, a contribué pour une large part à faire attribuer une médaille d'or à cette société.

Raffinage électrique du cuivre. — Les diverses variantes du raffinage électrique du cuivre ont pris, dans ces dernières années, un développement considérable, surtout aux Etats-Unis. L'exposition ne fournissait aucun renseignement sur les détails d'application du procédé, mais on y rencontrait des échantillons de cathodes de cuivre raffiné dans un grand nombre d'expositions diverses. Nous citerons notamment, parmi ces expositions, celles de la compagnie française des métaux et de la société de Biache-Saint-Waast, dans la section française ; des usines à cuivre de l'Arizona, aux Etats-Unis ; de la société d'électrolyse du cuivre à Osaka, dans la section japonaise, et de la maison J. Nicolaiev, dans la section russe.

La précipitation électrique du cuivre, dirigée en vue d'obtenir directement des tubes ou même des objets de forme relativement compliquée, se rattache plutôt à l'élaboration du métal et, à ce titre, sera mentionnée à la fin du chapitre concernant cette spécialité.

(A suivre).

Sur la présence du calcium et du magnésium dans le fer.

Par **M. A. Ledebur**.

(*Stahl und Eisen*, 1902, 710).

Depuis que Gay-Lussac et Thénard ont vainement essayé de préparer du fer contenant une certaine proportion de calcium (1), on admet généralement que les deux métaux ne sont pas susceptibles de s'allier. On suppose que le magnésium se comporte de même. Cependant, les essais de ces chimistes ne sont pas décisifs, car ils se sont bornés à chauffer ensemble la chaux ou la magnésie avec du fer en présence de charbon ; les métaux libres, calcium ou magnésium étaient encore inconnus à cette époque ou ne pouvaient être obtenus qu'avec de très grandes difficultés. Aussi les auteurs n'ont-ils pu essayer d'allier directement les métaux eux-mêmes. En réalité, plusieurs analystes prétendent avoir décelé ultérieurement la présence du calcium et du magnésium dans des fers préparés industriellement ; Frésénius lui-même a publié une analyse de fonte contenant ces deux métaux et dans son traité d'analyse il indique le mode opératoire à suivre pour effectuer leur dosage. Certains métallurgistes admettent que le calcium et le magnésium trouvés proviennent de sources tout à fait différentes et j'ai moi-même apporté des preuves à l'appui de leurs assertions.

Il est très difficile d'éviter qu'au cours des opérations analytiques de petites quantités de calcium ou de magnésium ne viennent s'introduire dans la solution. Les papiers employés ordinairement pour les filtrations contiennent très fréquemment de la chaux et de la magnésie en quantité souvent notable ; je me suis assuré de ce fait par moi-même. Mêmes les filtres commerciaux lavés aux acides chlorhydrique et fluorhydrique contiennent de petites quantités de ces oxydes ; l'erreur commise de ce fait est d'autant plus grave que l'on opère généralement sur des prises d'essai assez fortes dans le but de découvrir de minimes quantités de calcium, ou de magnésium et qu'il s'ensuit que l'on est obligé de prendre des filtres de grandes dimensions pour retenir les abondants précipités de fer. Les oxydes terreux contenus dans le papier filtré sont aussi bien dissous par les liqueurs ammoniacales, que par les liqueurs acides. Si l'on veut opérer en toute certitude, il est nécessaire de laver les filtres d'abord avec de l'acide chlorhydrique étendu et chaud, puis avec de l'eau distillée jusqu'à ce qu'un grand volume de cette dernière ne laisse aucun résidu par évaporation à siccité. Les inconvénients entraînés par l'emploi de grands filtres peuvent être complètement évités en opérant comme il suit.

La dissolution à examiner est placée dans un grand ballon jaugé de 3 ou 4 litres et l'on précipite le fer et le manganèse par l'ammoniaque et le sulfure d'ammonium ; on ajoute de l'eau jusqu'au trait, mélange bien le tout et abandonne pendant quelques jours après avoir bien bouché ; à ce moment, on peut siphonner une partie du liquide clair surnageant, et opérer ainsi sur une fraction connue de la prise d'essai primitive. Si la liqueur siphonnée contient quelques flocons de précipité entraîné, on l'acidule par l'acide chlorhydrique, évapore à sec, chasse les sels ammoniacaux, reprend le résidu par HCl et reprécipite les métaux à séparer par l'ammoniaque et le sulfure d'ammonium ; la liqueur est filtrée sur un petit filtre lavé à l'acide chlorhydrique et à l'eau comme il a été dit.

Plusieurs des dosages rapportés plus bas ont été faits de cette manière La petite cause d'erreur provenant de ce que la liqueur restée dans le ballon jaugé renferme tout le précipité, tandis que la liqueur siphonnée n'en renferme pas du tout, est absolument insignifiante. Comme il ne s'agit que de très petites quantités de métaux (calcium ou magnésium) la détermination qualitative est de beaucoup plus importante que l'exactitude absolue du dosage.

Les réactifs employés ne sont pas toujours exempts des corps que l'on recherche ; un chimiste de ma connaissance m'a signalé qu'il avait à plusieurs reprises décelé la présence du magnésium dans des nickels, bien que ce métal ne leur ait pas été ajouté, jusqu'à ce qu'il découvrit finalement que la liqueur ammoniacale qu'il employait renfermait de la magnésie.

Les récipients en verre ou en porcelaine peuvent également céder de petites quantités des deux métaux en question aux liqueurs qu'ils contiennent. Toutes les fois que c'est possible, on ne doit utiliser pour les évaporations que des capsules de platine ou tout au moins s'assurer si les capsules de porcelaine employées ne sont pas susceptibles d'introduire une cause d'erreur.

Les recherches dont la description suit ont été motivées par un article de W. Gray dans *Iron and Steel Institute*, 1901, II, p. 144 (*Stahl und Eisen*, 1901, p. 1072). Cet auteur a trouvé d'importantes quantités de calcium et de magnésium dans les ferro-silicium préparés au four électrique : Si 68,6 °/° ; Ca 14,4 °/₀. Cette observation est en contradiction avec toutes les opinions admises jusqu'ici et il m'a paru nécessaire de soumettre la question à une nouvelle étude.

Les recherches chimiques ont été faites dans le laboratoire métallurgique de l'Académie des mines de Freiberg, en partie par l'ingénieur Mangold, en partie par moi-même en tenant compte des précautions signalées plus haut.

La première question à résoudre était la suivante : le fer fondu est-il susceptible de s'allier au calcium ou au magnésium lorsqu'il est en contact avec ces métaux ?

Les premiers essais furent faits dans les usines Riesaer Martinwerke de la Société Lauchhammer. Etant donné le prix élevé du calcium pur, on employa du carbure de calcium CaC^2 renfermant 62,5 °/₀ de calcium et 37,5 °/₀ de carbone et comme il s'agissait d'expériences préalables plutôt que définitives, le magnésium pur fut remplacé par son alliage avec l'aluminium, appelé magnalium.

Dans le fond d'un creuset, préalablement chauffé, on introduisit 1,5 kil. de carbure de calcium, puis 40 kilogrammes de fer fondu prelevé dans un four Martin. Le métal ajouté contenait 0,10 °/₀ de C et 0,46 °/₀ de Mn ; la masse fondue fut bien remuée puis chauffée 10 minutes dans un foyer de coke, le creuset étant maintenu couvert. Finalement on remua de nouveau et coula la masse dans une lingo-

(1) Gay-Lussac et Thénard. — *Recherches physico-chimiques*, Paris 1811, volume I, page 107.

tière en fonte ; l'analyse montra que le métal ne renfermait pas trace de calcium, mais que sa teneur en carbone s'était élevée à 0,13 %.

Lors d'un deuxième essai, on introduisit dans le creuset 0,50 kil. de magnalium, coula par-dessus 60 kilogrammes de métal Martin et après quelques minutes de contact, le contenu du creuset fut coulé dans deux moules. La masse refroidie était mate, à grains, et à l'analyse on trouva de l'aluminium, lequel ne fut pas dosé, mais le magnésium ne put être décelé.

Etant donné la façon de procéder dans ces essais, il n'était pas impossible que le calcium ou le magnésium n'ait été oxydé par une proportion d'oxygène fortuitement contenue dans le fer Martin. Les mêmes essais furent reproduits avec de l'acier fondu au creuset avec cette différence que le magnésium pur fut substitué au magnalium. Ces essais furent faits sous la direction de M. Galli dans les usines d'Annen.

Dans un premier essai, on prit 20 kilogrammes de fer doux de Suède, 0,3 kil. de spiegeleisen et 1 kilogramme de carbure, ce dernier placé au milieu du creuset. La fusion fut effectuée dans les conditions ordinaires, après celle-ci, le creuset fut si fortement attaqué au niveau de la scorie que sa partie supérieure se détacha. L'acier fabriqué fut coulé en un lingot et reconnu bien malléable ; il présenta la composition chimique ci-contre.

Carbone	1,04	Manganèse	0,69
Silicium	0,50	Cuivre	0,06
Soufre	0,05	Calcium	néant
Phosphore	0,03		

Si l'on admet que le fer suédois renferme 0,1 % de carbone et le ferromanganèse 5 %, on calcule que sa teneur en carbone s'est élevée de 0,9 % environ. Le carbone du carbure de calcium ajouté (renfermant 35 % de C) était en quantité telle qu'il eût pu amener les 20,3 kil. de métal à renfermer 1,7 % de C. Bien que le creuset ait été fortement attaqué et une partie de son graphite dissous par l'acier en fusion, il est certain que la plus grande partie du carbone fixé par le métal a été emprunté au carbure de calcium.

Dans un deuxième essai, on fondit d'abord 20 kilogrammes de fer de Suède avec 0,3 de ferromanganèse, puis ajouta à la masse 200 grammes de magnésium métallique. Pour éviter la combustion de celui-ci, il fut fixé à l'extrémité d'une barre de fer terminée par une espèce de fourche et celle-ci entièrement plongée dans le métal liquide. La volatilisation du métal entraîna une vive ébullition de la masse fondue et une partie de celle-ci fut projetée hors du creuset. Elle fut ensuite coulée et comme précédemment reconnue malléable. Sa composition était la suivante :

Carbone	0,32 %	Manganèse	0,63 %
Silicium	0,35 »	Cuivre	0,05 »
Soufre	0,04 »	Magnésium	0,002 »
Phosphore	0,03 »		

La comparaison de la teneur en carbone avec celle de l'acier traité par le carbure montre que la proportion de graphite cédée par le creuset est relativement minime.

Ces essais et ceux faits à Riesa montrent que le fer doux fondu n'est pas susceptible de s'allier au calcium et qu'il ne retient que de très faibles quantités de magnésium. Il est d'ailleurs incertain que ces dernières soient réellement alliées et *non simplement mécaniquement interposées.*

Les données de Gray peuvent faire supposer que la présence d'une forte proportion de silicium communique au fer la propriété de s'allier aux métaux en question. L'analyse de deux ferrosiliciums renfermant l'un 16,31 %, l'autre 11,17 % de Si et préparés au haut fourneau montra qu'ils étaient absolument exempts de calcium et de magnésium. Pour avoir une certitude plus complète, M. Galli a fondu 10 kilogrammes de ferrosilicium en présence d'1 kilogramme de carbure de calcium en opérant comme précédemment. L'analyse chimique a donné :

	Avant fusion	Après fusion
Silicium	11,17	10,38
Carbone	2,38	2,94
Calcium	néant	néant

Ici encore il y a eu enrichissement en carbone sans qu'il y ait fixation de calcium.

Lors de la préparation au haut-fourneau des ferrosiliciums à haute teneur, il n'y a pas fixation de Ca ou Mg par ceux-ci. Ces alliages ne sont même pas susceptibles d'emprunter le calcium au carbure, bien qu'ils puissent fixer une partie de son carbone.

Les échantillons examinés par Gray avaient tous été obtenus au four électrique. On peut se demander si ce mode de préparation peut seul permettre la réduction et la fixation du calcium et du magnésium. Pour éclaircir cette question, nous avons analysé deux échantillons de ferrosilicium obtenus dans ces conditions :

	N° 1	N° 2
Silicium	28,95 %	33,14 %
Carbone	non dosé	0,29 »
Phosphore	non dosé	0,05 »
Calcium	0,16 %	0,59 »
Magnésium	0,06 »	0,05 »

Les données de Gray sont parfaitement confirmées et l'on constate que l'échantillon le plus riche en silicium est aussi le plus riche en calcium, comme dans la plupart des échantillons qu'il a examinés.

Les faits contradictoires ci-dessus, à savoir que le ferrosilicium fondu n'emprunte pas de calcium au carbure, tandis que les mêmes alliages obtenus au four électrique contiennent ce métal peuvent s'expliquer comme il suit. Dans le four électrique il se forme du siliciure de calcium lequel est soluble dans le ferrosilicium riche. Le siliciure de calcium a déjà été préparé plusieurs fois au four électrique (voir quelques détails sur ce sujet dans les *Berichte*, 1902, p. 1106). D'après Dilthey, il se décompose dans le fer fondu en siliciures de fer et de carbone, mais il est très possible qu'il se dissolve sans décomposition lorsque le fer est déjà riche en silicium.

Nouveau procédé pour la détermination quantitative de la poussière dans les gaz.

Par **M. Leo Martius.**

(*Stahl und Eisen*, 1903, 735).

Les efforts faits en vue de parvenir à débarrasser les gaz des poussières qu'ils entraînent pour les approprier à telle ou telle application industrielle sont devenus de plus en plus nombreux dans ces derniers temps. Pour s'en convaincre, il suffit de jeter un coup d'œil sur les brevets pris à ce sujet dans le courant de ces dernières années ; on verra que les inventions sont très nombreuses dans cet ordre d'idées.

En général, on cherche à obtenir un gaz pur en soumettant le gaz impur à des lavages successifs destinés à retenir les éléments solides qu'il entraîne. Pour contrôler la marche des appareils de lavage et le degré de purification obtenu, il est indispensable d'avoir des données sur les quantités de poussières encore en suspension dans les gaz lavés. Il est nécessaire qu'un tel contrôle soit réalisé par un appareil automatique, n'exigeant aucune surveillance et fournissant des résultats à la fois exacts et rapides. L'auteur de cette communication est parvenu à construire un appareil répondant à tous ces *desiderata*.

La poussière entraînée par les gaz de hauts-fourneaux provient des matières premières que l'on y charge et par suite sa composition est en relation avec la leur.

Voici quelques analyses de ces poussières :

I. — Poussières des gaz de haut-fourneau des usines Kladno (Bohême)

SiO^2	24,56 %	CaO	29,04 %
Al^2O^3	12,31 »	MgO	8,83 »
Fe.	4.40 »	P^2O^5	4.49 »
Zn.	2,19 »	S	0,73 »
Mn	0,40 »	Cl.	1,29 »

Résidu soluble dans l'eau	4.00 %
Perte par calcination	11,61 »

Ces données sont rapportées à la poussière sèche, exempt de matières grasses.

II. — Poussières recueillies d'une usine allemande

1° 300 m. avant le moteur à gaz ; 2° directement avant le moteur.

	1°	2°		1°	2°
Fe	36,43 %	7,98	MgO	1,61 %	1,85
Mn	1,74 »	2,40	Pb	—	6,23
Résidu insoluble	13,91 »	11,95	Cu	0,036 »	traces
P.	0,73 »	»	Zn	3,25 »	18,65
Si	11,77 »	11,60	As	0,012 »	traces
Al	5,34 »	3,50	S.	0,25 »	1,41
CuO	6,51 »	10,80	Perte par calcination	11,14 »	2,56

III. — Poussières recueillies d'une usine belge

1° dans les tuyaux d'amenée (poussière grise) ; 2° dans les appareils Cowper ; 3° dans les canaux des chaudières (poussières blanches).

	1°	2°	3°
Perte par calcination	8,40	0,50	3,50
Si.	11,60	26,10	18,40
Al.	5,30	6,70	4,80
CaO	4,00	9,50	14,90
Mg	0,50	2,00	2.35
ZnO	3,75	7,75	4,35
PbO	3,30	6.90	2.40
Fe^2O^3	39,00	14,70	19,45
FeO	16,30	1,80	traces
Mn^2O^3	0,50	1,50	1,60
S	1,05	0,75	0,15
Alcalis solubles	0,20	7,20	7,50
Alcalis insolubles, sulfates et quelques chlorures	5,80	18,90	16.90

L'examen microscopique de ces poussières montre qu'elles sont extrêmement ténues et que pour les séparer quantitativement, il est nécessaire d'employer un filtre extrêmement fin qui ne laisse pas passer les plus faibles traces de poussières, tout en permettant une filtration rapide.

Le procédé actuellement en usage emploie la ouate comme substance filtrante. On procède comme il suit : 10 à 15 grammes de ouate (coton cardé) sont desséchés sur l'anhydride phosphorique ou le chlorure de calcium jusqu'à poids constant et introduits dans un tube en verre de façon à former tampon filtrant. A travers ce filtre on aspire un volume déterminé du gaz à examiner ; la ouate est desséchée

à nouveau, pesée et son augmentation de poids représente la quantité de poussière contenue dans le gaz. L'hygroscopicité du coton est une cause d'erreur d'autant plus sensible que le poids de poussière est plus faible et celui du coton plus élevé. Les nombreuses pesées nécessaires pour s'assurer que l'on est parvenu à poids constant exigent beaucoup de temps et la mise en œuvre du procédé exige au moins une journée.

En outre, il est très difficile d'obtenir un filtre homogène avec le coton ; il arrive presque toujours qu'il se forme dans la masse des canaux à travers lesquels le gaz circule sans se débarrasser de ses poussières, et il en résulte que les résultats obtenus sont plus ou moins incertains.

Par l'emploi d'un disque en papier comme filtre, comme c'est le cas dans mon appareil, tous ces inconvénients disparaissent.

La partie inférieure de cet appareil est un récipient métallique, en forme d'entonnoir, terminé par un tube en T ; la branche horizontale de ce tube sert à introduire le gaz et elle est directement reliée à la prise de gaz. La branche verticale est reliée à un récipient (fiole conique en verre) par une fermeture hermétique. Dans ce récipient se séparent les vésicules de liquides entraînés par le courant gazeux. La partie supérieure de l'entonnoir porte un large rebord sillonné de rainures circulaires lequel sert de support à un anneau plat en caoutchouc et au disque en papier filtré. Sur le tout on peut fixer au moyen de vis et d'écrous à oreilles un disque métallique formant couvercle qui porte le tube d'échappement des gaz. La face interne de ce disque porte une grille en toile métallique qui sert de support au disque de papier et lui permet de résister à la pression de bas en haut exercée par les gaz ; les bords de ce disque sont également munis de rainures assurant l'étanchéite de la fermeture par leur contact intime avec le caoutchouc.

Tout l'appareil est disposé dans une boîte en bois contenant une source de chaleur (lampe à incandescence par exemple). Celle-ci a pour but de maintenir les parois de l'entonnoir et le filtre à une température telle, qu'il ne soit pas humecté par le liquide qui pourrait se condenser, car une fois humecté, le papier ne résisterait plus à la pression du gaz. Sur le tube par lequel le gaz se dégage on peut disposer des flacons laveurs contenant un liquide approprié et susceptible d'absorber les particules liquides entraînées par le gaz, dans le cas ou l'on veut déterminer leur proportion. Finalement, les gaz traversent un compteur à gaz et sont aspirés, si cela est nécessaire, par un appareil approprié.

L'appareil étant ainsi disposé, on met la source de chaleur en activité et fait passer le gaz ; le gaz impur arrive par le bas, filtre à travers le papier sur lequel il abandonne toutes les poussières entraînées, se dépouille des liquides dans le flacon laveur (de l'humidité par exemple si celui-ci renferme H^2SO^4) ; il est mesuré par le compteur et enfin dégagé à l'air libre. Lorsque l'on a filtré un volume de gaz convenable, eu égard à la quantité de poussière contenue, on détache les tubes de caoutchouc, enlève la fiole conique placée à la partie inférieure et tourne l'appareil de telle façon que le tube en T soit placé en haut. On défait la fermeture au moyen des écrous à oreilles, et détache le disque métallique formant couvercle ; le filtre recouvert de la couche de poussière repose sur ce couvercle, la poussière en haut. Celle-ci est repartie d'une façon absolument régulière et possède un aspect velouté ; elle peut être très facilement détachée si son épaisseur est un peu considérable.

Le mode de pesée dépend entièrement des propriétés chimiques de la poussière recueillie et il appartient au chimiste de déterminer la voie qui conduira le plus sûrement et le plus rapidement au résultat exact. On peut employer quatre méthodes différentes :

1° Si la nature du précipité ne permet pas de traitement simple, on peut se servir d'un filtre taré.

2° Si l'on désire soumettre ce précipité à une analyse chimique, on peut le détacher du filtre par dissolution.

3° On peut encore séparer mécaniquement le précipité du filtre, incinérer ce dernier dans une capsule de platine tarée et y ajouter le poids de la partie principale.

4° Enfin on peut incinérer en bloc le filtre et le précipité en évitant de chauffer plus fort qu'il n'est nécessaire pour assurer la combustion du papier.

La dernière méthode est celle qui conduit le plus rapidement au but. C'est la plus recommandable dans le cas des gaz de haut-fourneau et c'est celle que nous employons. La poussière de coke brûle dans ces conditions, mais sa proportion relative est extrêmement faible. Cette petite cause d'erreur n'empêche pas les résultats de garder toute leur valeur relative, lorsque l'on opère dans des conditions toujours identiques. La quantité de poussière déposée dans les différentes parties de l'appareil est absolument insignifiante dans la plupart des cas. On peut s'en convaincre en rinçant l'appareil avec de l'alcool et pesant le résidu de l'évaporation de celui-ci.

En terminant nous donnerons quelques chiffres extraits du registre de contrôle de lavage des gaz de nos usines. Ces exemples montreront ce que l'on peut attendre de cette méthode.

I. — Rapidité des dosages

N° de l'essai	Date	Heure	Poids de poussière en grammes	Volume du gaz filtré en litres	Grammes de poussière par mètre cube
22	28 mars	9-10	0,2150	200	1,07
23	»	10-11	0,2345	200	1,17
24	»	11-12	0,2790	200	1,39
25	»	2- 3	0,4000	280	1,43
26	»	3- 4	0,2940	200	1,47
27	»	4- 5	0,1650	120	1,40

Ces premiers résultats, faits dans le cours d'une même journée montrent la rapidité des déterminations. Dans une même journée on peut faire aisément six dosages avec un seul appareil. Pendant les trois déterminations suivantes, le gaz non purifié renfermait environ 1,96 gr. de poussière par mètre cube.

II. — Influence de la quantité d'eau sur la pureté du gaz

Nº de l'essai	Date	Heure	Poids de poussière en grammes	Gaz filtré en litres	Grammes de poussière par mètre cube	Nombre de pulvérisateurs d'eau en activité
47	7 avril	9 heures 45 à 10 heures 1/2	0,1010	200	0,50	trois
49	»	10 heures 45 à 11 heures 1/2	0,1480	200	0,74	un
51	»	3 heures 1/2 à 4 heures 15	0,3120	200	1,56	aucun. Ventilateur sans eau

III. — Emploi de l'appareil pour déceler les irrégularités de travail des appareils laveurs

Nº de l'essai	Date	Heure	Poids de poussière	Gaz filtré en litres	Grammes de poussière par mètre cube
150	20-21 décembre	5 h. soir à 9 h. matin	0,3900	1 936	0,20
151	21-22 —	9 h. soir à 8 1/2 m.	0,4150	1 886	0,22
152	30 —	8 h. 1/2 à 11 h. 1/2	0,1390	360	0,38*
153	» —	2 h. à 5 h.	0,1145	300	0,38*
154	30-31 —	5 h. à 8 h. matin	0,2370	1 540	0,15
155	31 —	8 h. à 11 h. 1/2	0,0460	266	0,17

* arrivée d'eau interrompue.

Ces derniers résultats montrent que l'appareil peut être laissé en fonctionnement plus de 24 heures. L'essai nº 152 montre que la quantité de poussière s'est élevée au-dessus de la normale par suite d'un accident. Dès que l'arrivée d'eau a été rétablie, cette quantité est revenue à la normale.

L'appareil est construit avec une simplicité telle que le premier venu peut le faire fonctionner ; il présente en outre l'avantage de ne demander qu'une seule pesée par dosage.

Sur la forme du silicium dans le fer.

(*Stahl und Eisen*, 1903, p. 1204.)

On a obtenu à l'état de pureté parmi les combinaisons du fer et du silicium : Fe^2Si, FeSi et $FeSi^2$. Gin estime que dans le ferrosilicium on trouve les combinaisons Fe^3Si, Fe^2Si, Fe^2Si^2, $FeSi^2$. Carnot et Goutal ont isolé de ferrosilicium pauvres en manganèse Fe^2Si, et de silicospiegel riches en manganèse $(Fe, Mn)^3Si$. D'après G. de Chalmot il y a des alliages de fer et de silicium ayant de 25 à 50 % de silicium provenant des siliciures Fe^3Si et $FeSi^2$. Lebeau avance que le fer dans la fonte est à l'état de Fe^2Si. Th. Naske a publié quelques expériences qui doivent résoudre la question par voie analytique et par voie synthétique.

On traita avec différents dissolvants une série d'alliages préparés au haut fourneau et au four électrique. L'acide sulfurique étendu dissout les siliciures dans les alliages de fer et silicium pauvres en manganèse, il laisse au contraire une combinaison $(FeMn)^3Si$ dans les alliages riches. L'acide azotique n'est pas un dissolvant approprié ; la solution de chlorure de cuivre ammoniacale ne sépare aucun siliciure déterminé dans les alliages pauvres en silice et peu manganésés, mais dans les alliages peu manganésés et renfermant plus de 10 % de silicium, il y a séparation de Fe^3Si et $(FeMn)^3Si$.

Les échantillons fortement siliciés obtenus au four électrique sont traités par une solution de potasse et d'acide fluorhydrique. Avec une teneur ascendante en silicium la solubilité dans l'acide fluorhydrique diminue, celle dans l'alcali augmente. Par le traitement avec la solution de potasse, puis par celui du résidu par l'acide fluorhydrique on trouve $FeSi^3$. A côté de ce siliciure on trouve dans les fers provenant du four électrique un excès de silicium libre, semblable à celui du graphite dans le fer. Naske a observé ensuite les phénomènes qui accompagnent la fusion du siliciure de fer avec du soufre, on peut diviser les corps ainsi obtenus en deux, dont l'un le sulfure de fer est le dissolvant de l'autre, le siliciure Fe^3Si. Les alliages de fer et de silicium provenant du four électrique contiennent le silicium à l'état de Fe^3Si ; les atomes de fer forment avec lui des molécules complexes. Les alliages très siliciés du four électrique contiennent le silicium sous forme de siliciures Fe^2Si, $FeSi^2$, $FeSi^3$; un excès de silicium se sépare librement. Dans les alliages riches en manganèse le fer peut être partiellement remplacé par le manganèse.

EXPLOSIFS

Contribution à l'étude des nitrocelluloses.

Par **M. G. Lunge.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1903, p. 197.)

M. O. Guttmann a analysé (*Chem. Zeitschr.*, I, pp. 352 et 371) les travaux que j'ai publiés en collaboration avec Weintraub et avec Bebie (*Zeits. f. ang. Ch.*, 1899, p. 441 et 1901, p. 48) sur les nitrocelluloses. A côté d'éloges dont je lui suis reconnaissant pour mes collaborateurs et pour moi, ce technicien célèbre et expérimenté a fait certaines critiques sur lesquelles je crois devoir revenir.

J'avais d'abord eu l'intention de réunir cette réponse à la publication de travaux actuellement en chantier, mais ceux-ci ne pouvant être terminés avant un certain temps, je me suis vu forcé de publier séparément les lignes qu'on va lire.

Pour orienter le lecteur, je rappellerai d'abord sommairement les critiques et les objections de Guttmann.

1° Il serait d'abord à regretter que je ne connaisse sur le sujet que ce qui a été publié ; beaucoup de mes résultats auraient été déjà obtenus dans diverses fabriques, d'autres seraient en contradiction avec la pratique. Il aurait donc été préférable que j'eusse pu recevoir quelques conseils de fabricants.

2° L'ouate hydrophile que j'ai employée ne serait pas la meilleure matière à employer pour les nitrations. Les résidus de tissage, en raison du traitement mécanique qu'ils ont subi, se comporteraient autrement que le coton brut. Beaucoup de fabriques emploieraient le papier ou les chiffons de coton.

3° La composition des mélanges acides que nous avons employés ne concorderait pas avec celle pratiquement en usage. On aurait dû aussi tenir compte, ce que je n'ai pas fait, de la revivification de l'acide, opération qui dans les fabriques doit se faire successivement plusieurs fois pour abaisser les frais. Le mélange initial ne doit pas contenir plus de 12 % d'eau, si l'on n'emploie pas d'oléum pour la revivification, emploi qui présente des inconvénients. Si l'on commence avec un mélange peu riche en eau, l'acide peut être revivifié 10 fois sans difficulté.

4° Il serait inutile d'effectuer chaque essai seulement sur 2,5 gr. de coton. On n'obtiendrait pas ainsi les mêmes résultats qu'en grand. Les fabriques auraient abandonné depuis longtemps les essais sur une aussi petite échelle. Will, dans ses récents travaux, a opéré en une fois toujours sur 2 kilogrammes, soit 800 fois plus que moi.

5° Je n'aurais pas étudié assez à fond l'influence de la durée de la nitration et la question de savoir, si l'on obtient le même résultat pour une courte nitration ou pour une nitration de 24 heures, resterait ouverte.

6° On ne pourra pas croire qu'avec un acide à 11,34 % d'eau, j'ai pu obtenir une nitrocellulose à 13,92 % d'azote, qui perde ensuite 1/2 % d'azote étant conservée dans un dessiccateur ou sous l'eau. On saurait depuis longtemps que, dans les opérations en grand, on peut obtenir, avec un acide modérément dilué, des nitrocelluloses à teneur comprise entre nos celluloses à titre maximum et notre endécacellulose « stable ». Guttmann lui-même aurait obtenu en grand du coton poudre à 13,65 % d'azote qui était encore stable deux ans après sa préparation. Il aurait aussi des raisons de croire qu'on a fait des nitrocelluloses stables à 13,9 % d'azote. En tous cas, notre nitrocellulose à 13,92 % devait renfermer des composés nitrés instables.

7° On aurait répété en grand nos essais et obtenu en moyenne 13,1 % d'azote.

8° Quand j'indique avoir préparé de la nitrocellulose soluble présentant la teneur extraordinairement élevée de 13,02 % d'azote, je semble n'avoir pas vu que Schupphaus dit, dans un article cité par moi (*Journ. soc. chem. ind.*, 1900, p. 318) : « Il n'y a aucune difficulté à obtenir des nitrocelluloses dites solubles, à plus de 12,9 % d'azote » et que dans ce même travail Schüpphaus indique encore qu'on peut sans difficulté obtenir des nitrocelluloses solubles à 13,2 % d'azote.

9° Alors que dans mes essais, je n'ai pas trouvé de différences dans la nitration des diverses sortes d'ouates, Cross, Bevan et Jenks auraient observé des différences.

Voici ce que j'ai à répondre à ces diverses remarques :

1° Il est bien facile de dire que j'aurais dû m'inspirer des expériences faites dans les fabriques. Comme si Guttmann ne savait pas que les fabriques d'explosifs n'autorisent pas la publication de leurs expériences dès qu'il s'agit d'un point un peu important. C'est précisément pour cela que j'ai institué mes recherches et que j'en ai publié les résultats.

2° Pour les travaux scientifiques, on doit toujours partir du produit le plus pur possible, et cela même dans l'étude d'un procédé pratique, afin de ne pas compliquer le problème du fait des impuretés accidentelles. Il fallait donc que je choisisse le point de départ que j'ai pris. Que les fabriques, dans un but d'économie, se servent des résidus du tissage, c'est bien, mais je ne pouvais le faire. Une fois la façon dont se comporte une matière pure étudiée, on en vient à l'étude des impuretés usuelles, mais cela vient seulement ensuite.

3° Ce n'était pas mon affaire de m'occuper dans mes essais de la régénération de l'acide. C'est une tout autre question que celle que je voulais résoudre. Au reste, la régénération par l'oléum est actuellement si bon marché qu'elle peut être admise sans difficulté. Je n'ai pu trouver les inconvénients qu'elle présente.

Pourquoi les grandes fabriques de dynamite édifient-elles des installations pour la fabrication de l'oléum par le procédé de contact ?

4° Il est facile de dire que j'aurais dû travailler, comme Will, avec 2 kilogrammes de coton. Will opère dans un laboratoire soutenu dans leur intérêt par les fabriques d'explosifs qui se garderont bien de publier un point qui pourrait être utile à leurs concurrents. Mais quiconque travaille, comme moi, dans un laboratoire scientifique ne doit préparer ces corps qu'en petite quantité ; Guttmann l'admet ailleurs. Il est inévitable que les choses ne se passent pas identiquement en grand et en petit. Doit on renoncer pour cela à étudier de cette façon les problèmes techniques ? Ces travaux peuvent être désagréables à beaucoup de fabriques et de techniciens, parce qu'ils instruisent les profanes, mais ce n'est pas une raison.

5° Il est vrai que je n'ai pu encore étudier d'assez près l'influence de la durée de la nitration. Mais je n'ai pas prétendu pouvoir éclaircir tous les points. La vie d'un homme n'y suffirait pas. Les mémoires que j'ai publiés en collaboration avec mes élèves sont le résultat de quatre ans de travail assidu, et il faut pourtant publier de temps à autre ce qui est fait.

6° Le reproche le plus grand que me fasse Guttmann ce sont mes indications sur la cellulose nitrée au maximum, à 13,92 °/₀ et sur son instabilité : Bebie et moi avons donc avancé une absurdité. Là, je dois entrer dans quelques détails.

Eder avait obtenu une nitrocellulose à 13,97 °/₀, mais par traitement du produit à l'alcool éthéré et non par nitration directe. Vieille n'était pas arrivé à une teneur en azote supérieure à 13,40 °/₀, et il considérait que le degré maximum de nitration qu'on pouvait obtenir était l'endécanitrocellulose à 13,47 °/₀. Hoitsema, et, plus tard, Weintraub et moi, avons atteint, grâce à l'emploi d'anhydride phosphorique, 13,81 °/₀ d'azote, mais seulement 13,45 °/₀ avec le mélange sulfonitrique ordinaire. Bebie et moi sommes arrivés à un produit à 13,92 °/₀ avec ce mélange ordinaire. Mais cette nitrocellulose n'était pas stable, elle rétrogradait lentement jusqu'à 13,45 °/₀. Nous en avons conclu qu'un produit plus nitré que l'endécanitrocellulose ne pouvait être obtenu sous forme stable, au moins avec les procédés habituels de nitration.

Dans son livre bien connu sur la fabrication des explosifs, Guttmann dit qu'il a préparé de grandes quantités de coton-poudre à 13,60 °/₀ d'azote. J'ai vu des centaines de jeunes gens apprendre à utiliser le nitromètre et les diverses méthodes de détermination de l'azote. Ce n'est qu'avec une grande habitude et beaucoup de soin qu'on arrive à une exactitude de 0,1 °/₀, et cette exactitude est certainement exceptionnelle pour les résultats obtenus dans la routine par un chimiste de fabrication. Guttmann, comme directeur de fabrique, dépendait de ses chimistes en ce qui concerne la précision des analyses, et il ne pourrait garantir sa teneur à un dixième °/₀. Il prend cependant la chose au sérieux.

Le 12 juin 1899, Guttmann me communiquait l'original d'un certificat d'un chimiste de l'Etat sur trois livraisons faites au gouvernement, et me priait en même temps de rectifier mes données précédentes sur la teneur maxima en azote, prétendant me donner la preuve officielle qu'il avait livré de grandes quantités de nitrocellulose à 13,65 °/₀ d'azote.

Je dus refuser cette rectification, par lettre du 15 juin 1899, la pièce officielle prouvant précisément le contraire de ce qu'il avait avancé : elle indiquait en effet des teneurs de 13,40 à 13,55 °/₀ d'azote pour ces trois livraisons. Je rendis Guttmann attentif au fait que ces analyses ne corroboraient pas son opinion mais bien la mienne, d'après laquelle on ne peut arriver au-dessus de l'endécanitrocellulose à 13,47 °/₀. Deux fois, en effet, les résultats analytiques étaient inférieurs à cette limite, et seulement une fois de 0,08 °/₀ supérieurs, ce qui rentre dans les erreurs d'expérience. Ce qui était sûr, c'est ou bien que les livraisons de Guttmann n'étaient pas à 13,65 °/₀, ou bien que la marchandise récemment fabriquée titrait bien 13,65 °/₀, mais qu'elle avait retrogradé à 13,40-13,55 °/₀, précisément ce que Bebie et moi nous avions constaté pour les nitrocelluloses à haut titre. J'ai rendu Guttmann attentif à ce fait le 28 mai 1901, après qu'il m'eut, par lettre du 24 mai 1901, fait le même reproche qu'il publie aujourd'hui, au sujet du mémoire que j'ai publié en collaboration avec Bebie. Il ne pouvait donc plus défendre son point de vue en raison de la précision des chiffres. Quand il répète publiquement et pour la troisième fois la même erreur, tentant de discréditer des travaux d'une portée générale, je suis bien forcé de m'élever contre un pareil procédé. Quelqu'un des sceptiques dont il parle a-t-il eu entre les mains de ce coton-poudre à 13,9 °/₀ d'azote qui était à peine connu avant notre publication ? Et que savent-ils de la stabilité de ce produit qu'ils ne connaissent pas ? *Errare humanum est;* il se peut que, malgré nos soins, des erreurs se soient glissées dans nos travaux, mais nous avons le droit de réclamer qu'on nous les prouve scientifiquement et positivement et non par des insinuations mystérieuses et anonymes.

Quand Guttmann dit qu'il a des raisons de croire qu'on a préparé des nitrocelluloses stables à 13,9 °/₀ d'azote, cette affirmation me laisse, moi aussi, sceptique, et cela jusqu'à ce qu'un chimiste déterminé et connu ait obtenu réellement un produit semblable, l'ait analysé et ait indiqué les moyens de contrôler son expérience. Qu'on pense aussi qu'il n'y a pas seulement contradiction avec nos travaux, mais encore avec ceux d'hommes comme Vieille.

L'affirmation de Guttmann, que ma nitrocellulose à 13,9 °/₀ devait renfermer d'autres composés nitrés instables, est réfutée sans l'ombre d'un doute quand on relit le détail de mes expériences.

7° Je veux croire qu'en répétant en grand mes essais on n'a obtenu qu'une nitrocellulose à 13,1 °/₀ d'azote. On voit ainsi souvent des choses réussir aux uns et pas aux autres. Alors que Guttmann a fabriqué des centaines de tonnes de nitrocellulose à 13,65 °/₀ d'azote, Vieille, chimiste en chef des fabriques françaises de poudre, n'est pas arrivé, en grand ou en petit, à dépasser 13,40 °/₀.

8° Quand Schupphaus dit qu'on peut, sans la moindre difficulté, préparer de la nitrocellulose soluble à plus de 12,9 °/₀ d'azote, c'est une simple affirmation de praticien, contredite déjà dans cette discussion. Je puis donc maintenir mon terme de « résultat inattendu » tant que Schupphaus n'indique pas son mode de préparation ou tant qu'il ne confie pas son produit à un savant impartial qui l'étudie. Jusqu'à ce moment-là, son dire n'a aucune valeur scientifique.

9° Les quelques essais que nous avons faits sur divers cotons bruts se rapportent à un point absolu-

ment déterminé. Ils n'étaient nullement destinés à prouver que toutes les particules du coton brut se nitrent exactement comme le coton pur et fournissent le même produit. Il aurait fallu pour cela des recherches beaucoup plus étendues.

Je pense avoir ainsi suffisamment répondu aux critiques de Guttmann et je ne rouvrirai la question que sur des données expérimentales fournies par un analyste compétent et dont le nom soit donné.

Sur l'explosibilité de la dinitro et de la trinitronaphtaline.

Par **M. Will.**

(*Die chemische Industrie*, 1903, p. 133.)

Le but de cette recherche était de déterminer si la di et la trinitronaphtaline appartiennent à la classe des composés explosifs, c'est-à-dire si par frottement, choc, élévation de température elles peuvent faire explosion et s'il existe un danger quelconque lors de la dessiccation et du broyage de ces corps.

La fabrique Weiler ter Meer à Uerdingen nous a fourni, pour cette étude, deux échantillons d'un kilogramme de ces composés.

Ces échantillons furent pulvérisés, puis séchés à 40 °/₀ pendant 12 heures et conservés ensuite dans des dessiccateurs afin qu'ils restassent identiques à eux-mêmes au cours des essais.

Pour identifier ces corps on en détermina la teneur en azote par la méthode de Dumas. Voici les résultats obtenus :

Dinitronaphtaline

0,1860 gr. de substance ont donné 21 centimètres cubes Az à 23° et sous 757 millimètres

Az = 12,7 °/₀ (observé) Az = 12,84 °/₀ (calculé)

Trinitronaphtaline

0,2180 gr. de substance ont donné 29,8 c.c. Az à 23° et sous 770 millimètres

Az = 15,7 °/₀ (observé) Az = 15,97 °/₀ (calculé)

Les résultats de ces analyses concordent suffisamment avec ceux qu'on peut attendre pour des composés préparés industriellement.

Le point de fusion n'était pas très net. Pour la dinitronaphtaline on trouva 138-142°, pour la trinitronaphtaline 116°-120°.

Comme corps de comparaison pour l'étude de l'explosibilité, nous avons employé l'acide picrique finement pulvérisé et de la gélatine explosive à 93 °/₀.

Les essais ont été faits comme il suit :

1° *Essai au choc.*— *a*) On enveloppait 0,1 gr. de substance dans une mince feuille de papier d'étain, on plaçait le tout sur une enclume en laiton ou en fer, puis on posait dessus un ciseau de fer ou une baguette de laiton de surfaces différentes. On frappait alors cinq forts coups avec un marteau pesant 0,3 kil. Chaque expérience était répétée 10 fois. Les résultats de cet essai sont consignés dans le tableau I ; ils montrent que les deux nitronaphtalines sont beaucoup moins sensibles que l'acide picrique. On n'a jamais pu arriver par ce procédé à la combustion vive de la dinitronaphtaline, bien qu'on ait observé plusieurs fois des étincelles. On a observé une détonation locale de la trinitronaphtaline seulement en opérant avec une baguette de fer sur une enclume en fer, donc dans des conditions bien plus favorables à l'explosion que pour l'acide picrique.

b) On enveloppait dans une feuille de papier d'étain ou on plaçait telle quelle sur l'enclume d'acier environ 0,1 gr. de substance. On déterminait alors pour quelle hauteur de chute d'une masse de 35,62 kil. se produisait l'explosion. L'opération se faisait à 18°. Le tableau II schématise les résultats de ces essais.

En examinant ce tableau on reconnaît que l'explosion se produit plus rapidement quand l'échantillon est enveloppé de papier d'étain. Dans ces cas on peut arriver à provoquer l'explosion de la dinitronaphtaline, mais le phénomène, à l'inverse de ce qui se passe pour l'acide picrique et pour la gélatine explosive, est toujours localisé. Seules les particules directement frappées par la masse détonent, mais la réaction ne se propage pas.

Tandis qu'on peut déterminer exactement la hauteur de chute provoquant l'explosion de la gélatine explosive et de l'acide picrique, et au-dessous de laquelle il ne se produit pas de réaction, on observe, avec les deux nitronaphtalines, des étincelles non susceptibles de communiquer le feu à la totalité de la substance, pour des hauteurs de chute ne provoquant pas l'explosion.

2° *Essai d'inflammation.* — *a*) On chauffait lentement jusqu'à 200° au bain d'huile, 2,5 gr. de substance dans une capsule en fer et on l'enflammait au moyen de la flamme d'un bec Bunsen.

b) On jetait 1 gramme de substance sur une plaque de fer portée au rouge.

c) On plaçait 3 grammes de substance dans une éprouvette de 15 millimètres de diamètre, et on y enfonçait une mèche (durée de combustion 100″ par mètre), de sorte que la flamme d'allumage se produisit au centre de la masse.

d) On chauffait lentement (élévation de température 5° par minute) 0,1 gr. de substance dans un appareil à explosion jusqu'à 225°.

Les résultats de ces essais montrent (tableau III) que les deux nitronaphtalines sont encore moins inflammables que l'acide picrique.

3° *Essai de friction.*— On broyait vivement 1 gramme de substance dans une capsule de porcelaine dévernie, chauffée à 15° ou à 35°-40°.

On n'a observé aucun phénomène produit par cet essai (tableau III. A). Dans les mêmes conditions l'acide picrique s'enflamme et la gélatine saute. Mais si l'on mélange aux substances 10-20 °/₀ de sable dur ou de poudre de verre on observe un vif pétillement des deux nitronaphtalines quand on répète l'essai.

Pour l'acide picrique le phénomène est plus accentué.

4° *Réaction avec le fulminate.* — *a*) On faisait détoner dans des cartouches de la substance, longues de 12 centimètres et de 3 centimètres de diamètre, des capsules au fulminate dont la charge variait entre 300 et 2 000 milligrammes.

b) On faisait détoner une capsule au fulminate n° 8 (charge 2 000 milligrammes) dans 10 grammes de substance, renfermée dans un cylindre en plomb, d'après la méthode de Trauzl, et on déterminait le bossellement.

Les résultats de ces essais sont consignés dans le tableau IV, sous chiffres B et C.

Les deux nitronaphtalines réagissent mal avec le fulminate, alors que, dans les mêmes conditions, la gélatine explosive et l'acide picrique font explosion complètement. En espace clos (essai de Trauzl), il y a néanmoins décomposition partielle.

Les bossellements ont été de 90 centimètres cubes et de 157 centimètres cubes. Si l'on soustrait de ces chiffres l'excès de volume correspondant à la détonation de la capsule fulminante seule, soit 80 centimètres cubes, on trouve un bossellement de 11 centimètres cubes pour la dinitronaphtaline et de 77 centimètres cubes pour la trinitronaphtaline ; dans les mêmes conditions, l'acide picrique donne 340 centimètres cubes, et la gélatine explosive 530 centimètres cubes.

Il résulte donc de ces essais qu'on peut, sans crainte aucune, manipuler les deux nitronaphtalines à la température ordinaire.

Ce n'est qu'avec de très fortes charges initiales qu'on peut produire l'explosion totale de ces substances. Elles sont aussi très peu sensibles au choc, à la friction, et peu inflammables.

Notre étude a été élargie pour répondre à cette seconde question : « La dessiccation et le broyage de ces deux nitronaphtalines peuvent-ils avoir lieu dans une seule et même opération ? »

D'après la direction de la fabrique Weiler-ter-Meer, la dessication et le broyage doivent avoir lieu comme il suit :

La substance est déposée sur une plaque de fer chauffée à la vapeur et sur laquelle circulent des meules et des racloirs. La température de la plaque est donc au minimum de 100°, la manipulation a donc lieu à une température élevée.

Nous avons donc répété nos expériences à une température plus élevée soit à 110°. L'essai au choc a été effectué avec un marteau de 1 996 grammes, la température de l'enclume en fer était de 110°, celle du marteau de 18° à 20°. On a déterminé les hauteurs de chute du marteau provoquant l'explosion :

1° Pour la substance pure ;

2° Pour la substance additionnée de 10 °/₀ de sable fin.

Dans les deux cas l'échantillon était enveloppé dans une feuille de papier d'étain.

Le résultat de ces recherches montre (tableau V) qu'un assez faible choc suffit pour provoquer des étincelles ou même une explosion.

L'addition de sable fin abaisse encore la limite explosive. Pour une hauteur de chute du marteau de 2 mètres, la dinitronaphtaline pure n'explose pas, tandis qu'il se produit une explosion partielle pour e hauteur de chute de 70 centimètres lorsque la substance est mélangée de sable. Le même phéno-ène s'observe pour la trinitronaphtaline. En tous cas on a pu constater que les explosions étaient locales et n'intéressaient que la portion de la substance directement frappée par le marteau.

Pour l'acide picrique, au contraire, l'explosion se propage aux particules non frappées.

Il résulte de ces essais qu'on ne peut conseiller de soumettre les deux nitronaphtalines à une manipulation énergique en même temps qu'à une température élevée. Il pourrait y avoir inflammation de toute la masse, si l'explosion en est peu probable, surtout si quelques corps durs y sont, par hasard, mélangés.

Nous croyons donc qu'on fera bien d'effectuer séparément et non simultanément la dessiccation et le broyage des deux composés que nous venons d'étudier.

TABLEAU I

Essai au choc avec un marteau de 0,3 kilog.

Température = 15°

Substance	Ciseau	Tranchant	Baguette de fer de 2 millim. car. de □		Baguette de fer de 7,5 mill. car. de □		Baguette de laiton de 1 cent. car. de □	
	Enclume en							
	laiton	fer	laiton	fer	fer	laiton	laiton	fer
Dinitronaphtaline .	—	—	—	Etincelles	Etincelles	—	—	—
Trinitronaphtaline .	—	—	—	»	Explosion locale	—	—	—
Acide picrique . .	—	—	—	Explosion locale	»	—	—	Explosion locale
Gélatine explosive .	—	—	Explosion	Explosion	Explosion	Explosion	Explosion	Explosion

TABLEAU II

Essai au choc avec une masse de 36,5 kil.

Enclume en acier. Température = 18°

Substance	0,1 gr. de substance telle quelle — Hauteur de chute en millimètres	0,1 gr. de substance telle quelle — Observations	0,1 gr. de substance dans du papier d'étain — Hauteur de chute en millimètres	0,1 gr. de substance dans du papier d'étain — Observations
Dinitronaphtaline . .	4,00	Pas d'explosion, étincelles	0,70	Explosion
	2,00	» »	0,70	»
	1,25	» »	0,60	Etincelles
	1,25	» »	0,50	»
	1,25	» »	0,40	»
	1,25	» »	0,30	»
	1,00	Pas d'étincelles	0,20	»
	1,00	»	0,19	Pas d'étincelles
	1,00	»	0,19	»
	1,00	»	0,19	»
	1,00	»	0,19	»
	1,00	»	0,19	»
Trinitronaphtaline .	4,00	Explosion	0,20	Explosion
	3,00	»	0,19	»
	2,50	»	0,15	»
	2,50	»	0,13	»
	2,25	Etincelles	0,13	»
	2,25	»	0,12	Etincelles
	2,25	»	0,10	»
	2,00	Pas d'étincelles	0,09	»
	2,00	»	0,08	Pas d'étincelles
	2,00	»	0,08	»
	2,00	»	0,08	»
	2,00	»	0,08	»
Acide picrique . . .	0,17	Explosion	0,05	Explosion
	0,17	»	0,05	»
	0,16	»	0,04	»
	0,16	Pas d'explosion	0,04	»
	0,16	»	0,04	Pas d'explosion
	0,15	»	0,03	»
	0,15	»	0,03	»
	0,15	»	0,03	»
	0,15	»	0,03	»
	0,15	»	0,03	»
	0,15	»	0,03	»
	0,15	»	0,04	Fxplosion
Gélatine explosive .	0,01	Explosion	0,01	Explosion

TABLEAU III

Essai d'inflammation

Substance	A 2,5 gr. chauffés lentement avec flamme fuligineuse	B 1 gramme sur une plaque de fer rougie	C Essai avec la mèche	D Essai dans l'appareil à explosion à 225°
Dinitronaphtaline . . Trinitronaphtaline	Fond et brûle très lentement avec flamme fuligineuse	Fond et brûle avec une flamme très fuligineuse	Pas enflammé, carbonisation locale	Pas d'explosion
Acide pricique . . .	Fond et brûle avec flamme fuligineuse	Fond et brûle rapidement avec flamme très fuligineuse		
Gélatine explosive. .	Fait explosion à 204°	S'enflamme et brûle rapidement	S'enflamme et brûle rapidement	Explosion à 204°

TABLEAU IV

Substance	A Broyage dans une capsule dévernie		B Réaction avec le fulminate	C Bossellement dans l'appareil de Trauzl Moyennes
	$t = 15°$	$t = 35\text{-}40°$		
Dinitronaphtaline . .	Pas de réaction	Pas de réaction	Pas d'explosion	91
Trinitronaphtaline .	»	»	»	157
Acide picrique . . .	Explosion locale	Explosion locale	Explosion à charge 300	420
Gélatine explosive. .	Explosion	Explosion	»	710

TABLEAU V

ESSAI AU CHOC AVEC UNE MASSE DE 1,996 KILOG.

Température = 110°. Enclume en fer.

Substance	0,1 gr. de substance dans du papier d'étain		0,09 gr. de substance et 0,01 de sable dans du papier d'étain	
	Hauteur de chute en millimètres	Observations	Hauteur de chute en millimètres	Observations
Dinitronaphtaline . .	2,00	Etincelles	0,75	Explosion locale
	2,00	»	0,70	»
	2,00	»	0,70	»
	0,90	»	0,70	»
	0,90	»	0,70	»
	0,80	Pas d'étincelles	0,70	»
	0,80	»	0,65	Pas de réaction
	0,80	»	0,65	»
	0,75	»	0,65	»
Trinitronaphtaline .	1,30	Explosion locale	0,40	Explosion locale
	1,30	»	0,40	»
	1,30	»	0,35	»
	1,20	Etincelles	0,35	»
	0,65	»	0,30	Pas de réaction
	0,65	»	0,30	»
	0,60	Pas d'étincelles	0,30	»
	0,60	»	0,30	»
Acide picrique . . .	0,45	Explosion locale	0,30	Explosion
	0,45	»	0,30	»
	0,40	»	0,30	»
	0,40	Etincelles	0,25	Explosion locale
	0,35	»	0,25	»
	0,35	»	0,25	»
	0,30	Pas d'étincelles	0,20	Pas de réaction
	0,30	»	0,20	»
	0,30	»	0,20	»

Sur l'explosibilité de sept corps nitrés.

Par **M. Will.**

(*Die Chemische Industrie* 1903, p. 130.)

Les 7 corps nitrés qui font l'objet de ce travail nous ont été fournis par l'Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation. Ce sont :

1° Le dinitrobenzène ; 2° Le dinitrotoluène ; 3° Le dinitrophénol ; 4° Le dinitrochlorobenzène ; 5° Le trinitrotoluène ; 6° L'aurantia (sel d'ammonium de l'hexanitrodiphénylamine) ; 7° L'acide picramique à 84 % (amidodinitrophénol).

Tous les échantillons furent pulvérisés également et séchés 12 heures à environ 40°.

On effectua un dosage d'eau sur l'acide picramique désigné comme à 84 %. On trouva qu'il renfermait 15,4 % d'humidité.

Les essais furent effectués comme il suit :

1° *Essai au choc.* — On enveloppait 0,1 gr. de la substance dans un mince papier d'étain, on plaçait le tout sur une enclume en laiton ou en fer, puis on posait dessus un ciseau en fer ou une baguette de laiton de surfaces différentes. On frappait alors 5 forts coups avec un marteau pesant 0,3 kg. Chaque expérience était répétée dix fois. Les résultats de cet essai sont consignés dans le tableau I.

Essai d'inflammation. — *a*) On chauffait lentement jusqu'à 200°, au bain d'huile, 2,5 gr. de substance dans une capsule en fer et on l'enflammait au moyen de la flamme d'un bec Bunsen.

b) On jetait 1 gramme de substance sur une plaque de fer chauffée au rouge.

c) On plaçait 3 grammes de substance dans une éprouvette de 15 millimètres de diamètre et on y plaçait une mèche (durée de combustion 100 sec. par mètre), de sorte que la flamme d'allumage se produisît au milieu de la masse.

Les résultats de cet essai sont consignés dans le tableau II.

3° *Essai de friction.* — On broyait vivement 1 gramme de substance dans une capsule de porcelaine dévernie chauffée à 15° ou à 30-35°.

Les résultats sont indiqués dans le tableau III *a*.

4° *Essai d'explosion.* — On chauffait lentement (élévation de la température de 1° par minute) 0,1 gr. de substance dans un appareil à explosion.

Les résultats sont indiqués dans le tableau III *b*.

5° *Réaction avec le fulminate.* — On remplissait de substance une cartouche de papier d'étain de 20 millimètres de diamètre et de 70 millimètres de hauteur. Au centre était placée une capsule de fulminate qu'on faisait détoner électriquement.

Les résultats sont indiqués dans le tableau III *c*.

A titre de comparaison on a effectué les mêmes mesures sur de la poudre noire (marque Cerf IV) et sur de la gélatine explosive à 7 % de coton poudre.

TABLEAU I

Substance	Ciseau tranchant		Baguette de fer de 2 mill. carrés de □		Baguette de fer de 7,5 mill. car. de □		Baguette de laiton de 1 cent. car. de □	
	Enclume en							
	laiton	fer	laiton	fer	laiton	fer	laiton	fer
Dinitrobenzol. . .	—	—	—	—	—	Détonation locale	—	Détonation locale
Dinitrotoluène . .	—	—	—	—	—	»	—	»
Dinitrophénol . .	—	—	—	—	—	»	—	»
Dinitrochlorobenzène	—	—	—	—	—	»	—	»
Trinitrotoluène . .	—	—	—	—	—	»	—	»
Aurantia	—	—	—	Détonation locale	—	»	—	»
Acide picramique .	—	—	—	—	—	»	—	»
» 84 %	—	—	—	—	—	—	—	—
Acide picrique . .	—	—	—	Détonation locale	—	Détonation locale	—	Détonation locale
Poudre noire . . .	—	—	—	»	Détonation locale	»	—	»
Gélatine explosive .	—	—	Explosion	Explosion	Explosion	Explosion	—	Explosion

TABLEAU II

Substance	2,5 gr. chauffés lentement à 200° dans une capsule en fer	1 gr. jeté sur une plaque de fer portée au rouge	Essai avec la mèche
Dinitrobenzène	Fond et brûle avec une flamme fuligineuse	Fond et brûle rapidement avec une flamme vive et fuligineuse	Pas enflammé, mais carbonisation locale
Dinitrotoluène			
Dinitrophénol			
Dinitrochlorobenzène.			
Trinitrotoluène			Enflamme et brûle en partie
Aurantia			
Acide picramique		Fond et brûle rapidement avec une flamme fuligineuse	Pas enflammé carbonisation locale
»	Sèche, fond et brûle avec une flamme fuligineuse	»	»
Acide picrique	Fond et brûle avec une flamme fuligineuse	Fond et brûle rapidement avec une flamme vive et fuligineuse	»
Coton poudre	Explosion à 183°	Explosion	Explosion
Poudre noire	Explosion	Explosion	Explosion
Gélatine explosive.	Explosion à 204°	S'enflamme et brûle rapidement	S'enflamme et brûle rapidement

TABLEAU III

Substance	A — 1 gramme broyé dans une capsule dévernie — Température = 15°	A — 1 gramme broyé dans une capsule dévernie — Tempér. = 35-40°	B — 0,1 gr. de substance chauffé jusqu'à 225° dans l'appareil à explosion	C — Essai au fulminate. Explosion totale avec une charge de
Dinitrobenzène	—	—	Pas d'explosion	1 000 milligrammes
Dinitrotoluène	Pétille faiblement	Pétille faiblement	»	2 000 »
Dinitrophénol	» fortement	» fortement	»	1 000 »
Dinitrochlorobenzène	—	—	»	1 000 »
Trinitrotoluène	Pétille faiblement	Pétille faiblement	»	540 »
Aurantia	» fortement	» fortement	»	800 »
Acide picramique	» faiblement	» faiblement	»	2 000 »
» 84 %	—	—	»	Explosion incomplète
Acide picrique	Explosion locale	Explosion locale	»	300 milligrammes
Coton-poudre	»	»	Explosion à 183°	300 »
Poudre noire	—	—	Pas d'explosion	300 »
Gélatine explosive	Explosion	Explosion	Explosion à 204°	300 »

De ces résultats nous dégageons les conclusions suivantes :

Les corps nitrés étudiés sont, relativement à l'acide picrique, au coton poudre, à la poudre noire et à la gélatine explosive, assez peu sensibles au choc. Ils dépassent notablement, à ce point de vue, l'acide picrique, sauf l'aurantia qui se rapproche de ce corps.

La même différence se remarque avec l'essai d'inflammation. L'acide picrlque fond et brûle lentement pour les essais *a* et *b*, pour l'essai *c* il se carbonise sans brûler. Les corps étudiés se comportent de même, sauf l'aurantia qui paraît plus inflammable que l'acide picrique.

L'essai de friction permet de différencier entre eux les corps nitrés étudiés. Le dinitrobenzène, le dinitrochlorobenzène et l'acide picramique à 84 % y sont tout à fait insensibles. Les autres composés présentent un début de décomposition, tout en restant beaucoup plus stables que l'acide picrique.

L'essai d'explosion a permis de constater qu'aucun des composés nitrés, y compris l'acide picrique, ne fait explosion jusqu'à 225°.

L'essai au fulminante est intéressant en ce qu'il permet de classer les corps d'après la charge initiale de fulminate nécessaire à leur explosion complète. On obtient la série :

1. Acide picramique 84 % — Pas d'explosion à 2 000 milligrammes
2. » » sec — Explosion incomplète à 2 000 milligrammes
3. Dinitrotoluène
4. Dinitrobenzène
5. Dinitrophenol
6. Dinitrochlorobenzène
7. Aurantia
8. Trinitrotoluène
9. Acide picrique
10. Coton-produire
11. Gélatine explosive
12. Poudre noire

Tous ces corps nitrés secs sautent par détonation au fulminate La conclusion de cette étude est que ces composés nitrés ne peuvent être comparés, même de loin, au point de vue de leur danger d'explosion, à des corps comme le coton-poudre ou la poudre noire. A part l'aurantia, ils restent, en ce qui concerne leur explosibilité, bien en arrière de l'acide picrique.

Nouvel Essai pour les poudres à la nitro-cellulose (1).

Par **M. Albert Sy.**

(*Journn. of the American chem. Soc.*, XXV, 1903, p. 566.)

A la suite d'une étude des anciennes méthodes d'essai de la stabilité il devient apparent qu'aucune d'elles ne donne satisfaction complète. Dans le laboratoire du *Frankford Arsenal*, *Philadelphie*, les explosifs sont soumis aux essais à l'iodure de potassium amidonné, d'explosion à 130° et de Vieille. Une fois ces essais effectués sur chaque explosif, il est peu probable que l'on reçoive jamais un explosif réellement instable ou dangereux. Des résultats malheureux sont obtenus parfois (voir tableau I) et cela provient des points faibles de ces méthodes.

Pendant des séries d'expériences effectuées par le capitaine Dunn, du génie militaire des Etats-Unis, et ayant pour but d'examiner la manière de se conduire des poudres soumises à des températures plus élevées que la moyenne, on remarqua que, pour la même température, il y a une variation dans la manière de se conduire des différentes poudres. (Nous devons adresser au capitaine Dunn nos remercîments pour l'appui qu'il a prêté pendant ce travail).

(1) D'après un mémoire intitulé. *A new Stability Test for Nitrocellulose Powders* et qui passe en revue les différentes méthodes d'essais, méthodes déjà décrites par le *Moniteur*, voir 1903, 658.

Si la décomposition des poudres croît quand la température s'élève, la manière dont se conduisent les poudres à haute température est une indication de leur manière de se comporter à plus basse température. Pour prouver la relation qu'il y a entre la température et la décomposition, un certain nombre de poudres furent chauffées dans des verres de montre dans un bain d'air réglé à diverses températures. A des intervalles réguliers les échantillons étaient mis à refroidir dans un exsiccateur, puis pesés ; le pourcentage de la perte due à la volatilisation était déterminé. Dans cette série d'expérience, la poudre 179, qui est une bonne poudre de nitro-cellulose, fut soumise à des températures de 80, 100, 110, 115 et 135°. Après la perte d'humidité et du dissolvant, la perte de la poudre par volatilisation a lieu relativement lentement mais avec une allure croissante jusqu'à ce qu'on arrive à un état qui corresponde au point de destruction de la poudre, l'action étant semblable à l'essai d'un échantillon de métal quand on dépasse la limite d'élasticité. Le nouvel essai promet donc de nous donner *la limite élastique de résistance de la poudre à la chaleur* et c'est en ceci que consiste la nouvelle mesure proposée pour déterminer la stabilité de la poudre. On a fait les courbes correspondant aux diverses expériences. En opérant à 110 et 115° on a obtenu des limites plus définies que pour les autres ; à 110° la courbe correspond à 12 jours et celle de 115° à 8 jours (1). Pour 100° on trouve également 12 jours ; cette température est évidemment trop basse. A 80° on n'avait pas obtenu de résultat au bout de 30 jours. A une température de 135° on n'a trouvé aucun état initial de résistance et on peut supposer qu'à cette température toutes les poudres se démolissent immédiatement. Il a semblé, comme on a pu le déduire, que la température la meilleure était de 115°. Une mauvaise poudre, le n° 391, a été soumis aux températures de 100, 110 et 115°. La limite élastique à 110° est obtenue en 9 jours et celle à 115° en 3 jours. Ces résultats prouvent qu'il y a une relation bien définie entre la température et la décomposition ; ils montrent aussi qu'une mauvaise poudre, le n° 391 se décompose bien plus vite, c'est-à-dire atteint la limite plus tôt qu'une bonne à la même température, telle que le n° 179. Après une chauffe de 48 heures à 115°, le n° 391 perd 21,55 % tandis que le n° 179 ne perd que 5,34 %.

La relation entre la température et la décomposition ainsi que le fait qu'une bonne poudre se détruit moins vite qu'une mauvaise étant prouvés par ces résultats, il reste à déterminer quelle température convient le mieux pour distinguer une bonne poudre d'une mauvaise. Ceci demanda une longue suite d'expériences. Il est évident que plus la température est basse, plus l'essai se rapproche des conditions auxquelles la poudre est sujette à être soumise pendant les manipulations et sa mise en dépôt ; mais plus la température employée sera haute, plus le temps nécessaire pour montrer la différence entre une bonne et une mauvaise poudre sera court. Bien qu'il soit très désirable de raccourcir le temps employé à faire l'expérience, il peut être dangereux de sacrifier la précision à la rapidité.

La décomposition d'une poudre à 80° est excessivement lente, même à 100° elle est encore très lente, mais la différence entre une bonne et une mauvaise poudre devient sensible à 100°. Toutefois cette différence n'est pas suffisante et le temps à employer est trop long pour que l'essai soit pratique. La déposition est considérablement augmentée à 110° et la différence entre une bonne et une mauvaise poudre devient alors plus évidente.

En poussant la température à 115° pour l'essai suivant, pour éviter le danger possible d'explosion, les séances d'expérience furent comme précédemment de 8 heures ; aux températures plus basses on put opérer même la nuit. Trois différents types de poudre furent employés (bonne, mauvaise, douteuse). A 115° la décomposition eut lieu rapidement et la différence entre la bonne et la mauvaise poudre fut apparente en peu de jours.

Pour quelques expériences on porta la température à 120° ; la rapidité de la décomposition augmenta à cette température, mais la différence entre une bonne et une mauvaise poudre ne semble pas aussi grande qu'à 115°, toutes les poudres se décomposant plus ou moins rapidement à 120°.

Des expériences furent faites pour déterminer l'effet réuni produit par la pression et la chaleur sur les poudres. Les poudres pesées furent placées dans de petites boîtes en étain dont le couvercle était soudé de façon à ce que l'air n'y puisse pénétrer. Elles furent exposées ensuite à 80 et 100° et ouvertes et pesées à intervalles réguliers. A 80° la décomposition est lente, mais plus rapidement que si la poudre était chauffée à l'air libre. Ainsi le n° 179 chauffé à 80° pendant 41 jours perd 9,90 % en boîte scellée, mais il ne perd que 2,85 % quand il est chauffé sur un verre de montre à la même température pendant le même laps de temps. Pendant un temps raisonnablement court de mise en expérience, la différence entre une bonne et une mauvaise poudre (en boîte scellée) est relativement faible à 80° ; à 100°, dans les mêmes conditions, la différence est alors tout à fait sensible. Cette dernière est plus grande en boîte fermée et scellée que lorsqu'on chauffe à l'air libre ; en même temps le temps de chauffe est raisonnablement plus court. On remarquera que l'effet de la pression est exactement le même que celui d'une augmentation de température, il est probable que de nouvelles expériences auront pour résultat l'adoption d'une méthode d'essai en récipient scellé. Il faut trouver une forme de récipient meilleure que les bouteilles employées dans l'essai de Vieille.

On doit avoir à sa disposition un moyen de scellement facile et sûr, ce sera probablement en employant un métal convenable et un dispositif à vis sans avoir recours au caoutchouc ; en outre de l'abréviation de la durée de l'essai à une température donnée, la méthode est préférable parce que cela correspond davantage aux conditions de la mise en dépôt des poudres.

Les charges de poudre dans les munitions sont presque complètement, pour ne pas dire absolument, préservées de l'humidité par un scellement presque hermétique et quand elles sont serrées dans de grandes boîtes en métal placées dans des magasins, la quantité de poudre est considérable si on la compare aux spécimens d'essais, tandis que l'espace libre pour que les gaz volatils se rassemblent est très petit. On a l'intention d'ailleurs de sceller complètement les boîtes de dépôt par la soudure.

D'après ces expériences préliminaires, il semblait résulter que quand les poudres étaient chauffées

(1) En travaillant 8 heures par jour.

non enfermées 115° donnaient les meilleurs résultats. Considérant l'importance qu'il y a à connaître l'instabilité d'une poudre, le temps employé pour obtenir les résultats à 115° peut être considéré comme relativement court.

Numéros	Dimensions (inches)	Essai à l'iodure de potassium amidonné		Explosion	Essai explosif à 35°			Essai de Vieille	Nouvel essai à 115°		
		Durée à l'origine (minutes)	Durée au bout d'un an (minutes)		Rouge de tournesol	Az^2O^4	Limite d'explosion à 5 heures		Perte journalière excédant 1 0/0	Maximum de perte journalière	Perte totale pour 6 jours
4-11	0,25 × 0,5	15	15	174°	1 : 40	pas	pas	—	7e jour	12e jour	6,52
4-25	0,56 × 0,7	39	30	171°	1 : 52	pas	pas	—	du début	8e »	10,22
155	0,62 × 1,0	16	13	—	2 : 0	pas	pas	27 h. 20 m.	pas atteinte	—	4,72
179	0,25 × 0,6	35	23	177°	4 : 0	pas	pas	27 05	9e jour	13e jour	5,34
197	0,25 × 1,0	—	12	176°	1 : 55	pas	pas	19 40	id.	pas atteint	4,73
210	0,7 × 1,7	28	11	177°	2 : 50	pas	pas	49 40	12e jour	14e jour	7,16
262	0,45 × 1,12	18	12	172°	3 : 0	pas	pas	49 15	pas atteinte	pas atteint	7,45
265	0,8 × 1,8	15	10	171°	2 : 0,5	2 : 45	3 : 25 3 : 55	29 05	du début	8	12,54
293	0,8 × 1,8	16	11	166°	1 : 20	2 : 20	pas	33 30	du début	7	15,89
294	0,7 × 1,7	10	7	177°	2 : 15	pas	pas	46 25	14	pas atteint	6,88
326	0,45 × 1,5	30	30	161°	: 50	2 : 47	3 : 00 4 : 00	24 40	du début	6	19,70
344	0,7 × 2,0	13	13	150°	1 : 15	2 : 22	3 : 00 4 : 15	25 10	du début	5	19,39
373	0,75 × 1,6	30	5	175°	2 : 35	pas	pas	36 50	13	16	6,44
387	0,4 × 0,9	9	30	174°	3 : 20	pas	pas	22 50	11	pas atteint	5,11
389	0,4 × 0,75	10	11	178°	1 : 00	pas	pas	12 40	pas atteinte	pas atteint	5,49
391	0,25 × 0,36	12	18	168°	: 50	1 : 45	2 : 45 2 : 50	8 35	du début	5	21,55
396	0,65 × 1,7	20	12	173°	3 : 20	pas	pas	21 45	14	pas atteint	8,53
405	0,75 × 1,6	30	17	175°	2 : 00	pas	pas	19 15	du débnt	6	18,14
406	0,36 × 1,0	30	30	168°	1 : 15	3 : 40	3 : 55	15 45	du début	6	18,80
407	0,6 × 1,3	30	30	167°	1 : 50	2 : 25	2 : 35	15 50	du début	7	12,00
445	0,42 × 0,9	15	30	176°	1 : 30	3 : 30	pas	31 40	11	17	4,83
544	0,25 × 0,63	21	14	176°	2 : 15	pas	pas	30 20	pas atteinte	pas atteint	5,11
546 F.A.	0,49 × 1,5	12	30	170°	1 : 20	pas	3 : 00 3 : 40	6 50	du début	3	25,64
577	0,34 × 1,0	12	»	175°	1 : 10	1 : 45	pas	21 45	9	pas atteint	6,74
608	0,12 × 1,0	30	»	175°	1 : 10	4 : 30	pas	16 05	6	10	6,05
610	0,8 × 1,8	16	10	178°	2 : 05	2 : 45	pas	30 25	14	pas atteint	6,58
619	0,4 × 0,9	6	»	176°	2 : 10	3 : 50	pas	31 15	12	17	5,44
716	0,4 × 0,6	10	»	175°	1 : 25	pas	pas	22 00	pas atteinte	pas atteint	4,53
717	0,4 × 0,6	10	»	172°	1 : 00	pas	pas	18 55	pas atteinte	pas atteint	5,23
797	0,4 × 0,75	55	»	175°	2 : 15	pas	pas	25 40	pas atteinte	pas atteint	5,69
798	0,4 × 0,75	45	»	179°	2 : 15	pas	pas	24 50	12	pas atteint	4,77
799	0.4 × 0,75	60	»	177°	2 : 30	pas	pas	22 30	10	pas atteint	4,32
800	0,62 × 1,0	30	»	178°	2 : 05	pas	pas	31 25	pas atteinte	pas atteint	4,85
803	0,8 × 1,8	27	»	173°	1 : 50	3 : 20	3 : 25 3 : 30	24 15	du début	9	12,37
834	0,4 × 0,87	30	»	171°	3 : 10	pas	pas	19 50	11	pas atteint	5,90
836	0,48 × 0,95	30	»	175°	3 : 30	pas	pas	30 45	13	pas atteint	7,07
922	0,75 × 1,12	15	»	177°	2 : 00	2 : 45	pas	31 00	pas atteinte	pas atteint	5,06
924	1,0 × 1,75	10	»	175°	1 : 40	2 : 45	pas	31 10	pas atteinte	pas atteint	5,50
926	1,12 × 2,0	10	»	179°	2 : 05	3 : 25	pas	31 00	pas atteinte	pas atteint	5,99

Pour quelques-uns des essais préliminaires on employa un bain d'air ou une étuve en tôle de cuivre ; la température était réglée par un thermostat à gaz, toutefois il était très difficile de maintenir l'étuve à 150°. Dans les meilleures conditions on ne pouvait éviter des variations de 1 ou 2 degrés. Pour obtenir une température plus uniforme on combina un bain d'air. Il comprenait une boîte cylindrique en métal, dont le fond était légèrement creusé en forme conique, plongeant dans une boîte plus grande chauffée par le fond et contenant un liquide. La boîte intérieure formant étuve est plongée par sa partie inférieure dans le liquide que l'on fait bouillir et son sommet émerge dans la vapeur. La chaudière est fermée à sa partie supérieure par un tube vertical réfrigérant et terminé par un tube recourbé venant déboucher dans un flacon. Le liquide employé est un mélange de xylène commercial et de toluène dans un rapport tel que lorsque le mélange bout, la température de l'étuve est de 115°. Le résultat a été satisfaisant, la température ne variant que d'un demi-degré. Un thermomètre, engagé dans un tube reliant à l'air extérieur l'étuve, donne la température de cette dernière.

Le mode d'essai adopté en attendant d'autres développements est le suivant. On pèse 1 à 4 grains entiers de la poudre à essayer dans un verre de montre et on les chauffe pendant huit heures dans l'étuve à 115°. L'échantillon est laissé à refroidir dans un dessiccateur et pesé, la perte de poids étant calculée pour 100. Ceci est répété chaque jour (six jours au moins) jusqu'à fin de l'essai.

Une grande quantité de poudres ont été soumises à cette méthode d'essai. Dans le nouvel essai à 115° une bonne poudre perd pendant le premier jour de chauffe approximativement son humidité et ses matières volatiles. Après cela, la perte journalière est moindre que 1 % par jour mais elle augmente rapidement jusqu'à ce qu'un maximum soit atteint, après quoi elle diminue graduellement. La perte journalière d'une bonne poudre ne doit pas dépasser 1 % après le sixième jour, souvent même pas avant le dixième. La perte maxima jonrnalière n'est généralement pas atteinte avant le huitième jour. Une mauvaise poudre perd plus que son humidité et ses matières volatiles le premier jour. La perte journalière est supérieure à 1 % avant le sixième jour et le maximum de perte journalière arrive avant le huitième jour.

La perte totale d'une bonne poudre pour six jours est moindre que 10 % ; les mauvaises poudres perdent beaucoup plus que 10 % en six jours. Par cet essai il est possible d'obtenir des indications sûres quant à la stabilité d'une poudre, en six séances journalières de huit heures chacune. Dans des cas spéciaux où il est nécessatre d'obtenir des résultats plus rapidement, les expériences pourraient être conduites pendant 24 heures ou les pesées faites de 8 heures en 8 heures et les résultats obtenus en un peu plus que deux jours.

Après une chauffe prolongée les bonnes et les mauvaises poudres arrivent à perdre à peu près la même quantité totale. Les analyses préliminaires des résidus de ces essais à chaud indiquent que la décomposition des poudres par la chaleur est un procédé ou une réaction complexe. La plupart des poudres deviennent brisantes, cassantes et poreuses, leur décomposition étant une sorte de distillation destructive. Quelques poudres généralement mauvaises perdent leur forme, ayant fusé et étant molles à chaud, poreuses et cassantes à froid. Le pourcentage d'azote décroît à mesure que la perte totale augmente; avec une perte totale de 55 à 56 %, l'azote du résidu fut trouvé 4,31 — 4 91 % (dans 15 échantillons examinés l'azote primitif était de 12,37 à 12,60 %).

L'analyse des résidus ainsi que celle des produits volatils de la décomposition sera le sujet de futurs travaux. La dimension des grains de poudre a une influence légère sur la décomposition mais pas suffisamment pour être prise en considération quand on cherche à séparer une bonne d'une mauvaise poudre au moyen de cet essai; la décomposition augmente avec la dimension du grain.

Les résultats de quatre essais suivant les anciennes méthodes et suivant le nouvel essai sont montrés dans le tableau I. Une étude montre que les vieux essais donnent souvent des résultats contradictoires dus aux points faibles de ces méthodes, ainsi que l'on peut s'en rendre compte dans leur examen.

Les conditions, nécessaires pour qu'une poudre soit bonne et stable, dans les anciens essais, sont :

Essai à l'iodure de potassium ainsi donné, 10 *minutes*

Essai d'explosion . .	177°
Essai à 135°. . . .	Rouge tournesol. . . . 1,15 Fumées de AzO^2. . . . 2.00 Explosion nulle au bout de 5 heures
Essai Vieille. . . .	20 heures pour les poudres a 5 inches (12,5 c.) 30 heures pour les poudres à canons de plus grandes dimensions

Le tableau II, fait au moyen de la table I en tenant compte des exigences des essais, indique comment les résultats des anciens essais se contredisent ; le nouvel essai est toujours corroboré par un, au moins, des anciens essais.

TABLEAU II

Numéros	Nouvel essai à 115°	Essai à l'iodure amidonné	Essai d'explosion	Essai à 130°	Essai de Vieille
293.	mauvais	bon	mauvais	bon	bon
294.	bon	mauvais	bon	bon	bon
326.	mauvais	bon	mauvais	mauvais	mauvais
344.	mauvais	bon	mauvais	mauvais	mauvais
396.	bon	bon	mauvais	bon	mauvais
405.	mauvais	bon	mauvais	bon	mauvais
619.	bon	mauvais	mauvais	bon	bon
717.	bon	bon	mauvais	bon	mauvais
834.	bon	bon	mauvais	bôn	mauvais

Le nouvel essai présente les avantages suivants sur l'ancienne méthode :

1° La poudre est essayée suivant sa condition normale ;

2° Il montre tous les produits de décomposition ; les anciens essais montrent seulement les produits acides ou bien l'azote, comme dans l'essai de Will ;

3° Il montre la décomposition de produits nitrés autres que ceux de la nitrocellulose, lesquels produits sont souvent présents même dans une poudre finie ; il fait voir en même temps l'effet de cette décomposition sur la poudre elle-même ;

4° Il permet de voir l'effet de petites quantités de substances additives (pour masquer la stabilité ou dans un autre but), il fait voir également la matière volatile, l'influence de la manutention et du travail qui peut occasionner des décompositions locales. On se rend compte aussi des traces d'acides nitrés dues à une purification imparfaite et de la saponification (1) par l'eau, les alcalis, les carbonates, etc.;

5° Il donne la latitude de laisser voir les progrès de la décomposition.

6° L'essai lui-même est simple ainsi que l'appareil. Il ne peut être sujet aux variations comme les anciens essais.

(1) Thomas. — *Zeits f. ang. Chemie*, 1899, 55.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 2 novembre. — Sur la non régénération des sphéridies chez les oursins. Note de M. Delage.

— Remarques de M. Edmond Perrier, à propos de la communication de M. Raphaël Dubois, du 19 octobre dernier. « Sur les huîtres perlières vraies. »

Filippi en 1852, attribua la production des perles à un ver parasite du genre Distome et préconisa la propagation de ce parasite en vue de la production des perles. On contesta ses observations bien que sur les lieux de pêche l'opinion se soit répandue que la perle était le résultat d'une maladie contagieuse.

M. Dubois ne fait que confirmer les idées de Filippi. En outre un naturaliste du Muséum qui étudie la production de perles à Rikitea a écrit à M. Perrier le 23 juillet que la formation des perles fines est due à un petit Amphistome, dont le cercle évolutif n'est pas connu d'une façon complète.

— M. Appell présente le tome II de la seconde édition de son traité de mécanique rationnelle.

— Sur de nouvelles actions produites pas les rayons *n*; généralisation des phénomènes précédemment observés. Note de M. Blondlot.

— Sur le sucre virtuel du sang. Note de MM. Lépine et Boulud.

Le sucre virtuel est le plus souvent, plus abondant dans le sang du ventricule droit que dans le sang des veines. Il s'en faut d'ailleurs et c'est ce qui fait l'intérêt du sucre virtuel, qu'on puisse le déceler dans tout sang artériel.

— De l'influence de l'alimentation minérale sur la production des sexes chez les plantes dioïques. Note de M. Emile Laurent.

Il y a d'abord modification imprimée directement par l'alimentation au sexe des plantes observées, puis, les éléments nutritifs réagissent sur le sexe des embryons produits par ces mêmes plantes. Pour ce qui est de l'action directe, un excès d'engrais azotés ou de chaux donne plus de pieds mâles ; la potasse et l'acide phosphorique augmentent le nombre des pieds femelles. Quant aux graines produites par des plantes cultivées avec excès d'engrais azotés, elles ont produit moins de pieds mâles, plus de pieds femelles et, parmi les individus monoïques un plus grand nombre de fleurs femelles. Au contraire, un excès de potasse, d'acide phosphorique ou de chaux prédispose les graines à donner plus de pieds mâles parmi les individus dioïques et plus de fleurs mâles chez les individus monoïques.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la *Correspondance* : 1° un *Traité de radiologie médicale*, publié sous la direction de M. Bouchard ; 2° sept fascicules du *Répertoire graphique des repaires du réseau de second ordre du nivellement général de la France*, achevé par M. Ch. Lallemand ; 3° deux volumes intitulés *Œuvres scientifiques de Gustave Robin réunies et publiées sous les auspices du ministère de l'Instruction publique*, par M. Raffy.

— M. Ch. Lallemand prie l'Académie de le comprendre parmi les candidats à la place vacante dans la section de géographie et navigation par suite du décès de M. de Bussy.

— Sur les courbes gauches à torsion constante. Note de M. W. de Tannenberg.

— Sur la détermination des classes singulières de séries de Taylor. Note de M. Emile Borel.

— Sur quelques points de la théorie des ensembles. Note de M. Ernst Lindelöf.

— Sur la relation entre la pression et la marche des chronomètres. Note de M. Paul Ditisheim.

— Remarques sur la note de M. P. Ditisheim, relative à l'action de la pression atmosphérique sur les chronomètres, par M. Ch. Ed. Guillaume.

— Sur la perturbation magnétique du 31 octobre 1903. Note de M. Moureaux.

Une perturbation magnétique d'une intensité exceptionnelle, rappelant celle du 17 novembre 1882, s'est produite le 31 octobre dernier. D'après les courbes de variations relevées, à l'observatoire magnétique du Val-Joyeux, elle débute brusquement à 6 h. 12 m. par une hausse simultanée de la déclinaison D et de la composante horizontale H, et par une baisse de la composante verticale Z. Les grandes oscillations des aimants de D et de H commencent à se manifester vers 7 h. matin et se succèdent sans interruption jusqu'à 10 h. soir. Déjà, entre 10 h. et 11 h. matin, H subit une très forte diminution, mais la phase d'intensité maximum ne se déclare que vers midi ; à ce moment, Z, peu agitée jusque-là, augmente rapidement, et les deux autres éléments ont des variations brusques et de très grande amplitude. D'une manière générale, pendant la perturbation, les valeurs moyennes de D et de H sont audessous et celle de Z au-dessus de la normale.

Or, un groupe important de *taches solaires*, suivi depuis le 26 octobre, à l'observatoire du parc Saint-Maur, est passé au méridien central précisément dans la journée du 31 ; sans couvrir une aussi grande étendue que le précédent, observé du 5 au 17 et qu'on a pu voir à l'œil nu, il mesurait, dans le sens de sa plus grande longueur, environ 1/11 du diamètre du soleil. Aucune trace d'aurore boréale n'a été visible à cette station, dans la soirée du 31 ; le ciel s'est d'ailleurs couvert après 7 heures. Deux phénomènes analogues ont été constatés dans les observatoires de Lyon, Nice, Perpignan et du pic du Midi.

— Sur une variété de carbone filamenteux. Note de MM. Constant et Henri Pélabon.

Des dépôts de carbone filamenteux se forment dans les fours qui servent à la fabrication du coke. Cette production a lieu dans la partie du four exposée à une très haute température et à la partie supérieure du gâteau de coke, c'est-à-dire là où l'action du rayonnement de la voûte est le plus directe. Ces filaments traités par le mélange de chlorate de potasse et d'acide nitrique ont été transformés en

une solution jaunâtre qui déflagre à 300°. Il y aurait donc dans cette action du mélange oxydant production d'oxyde graphitique.

— Sur la séparation et le dosage du fer et de l'acide phosphorique dans les eaux. Note de M. CAUSSE.

Le fer et l'acide phosphorique sont occlus dans les eaux, aussi pour les séparer, l'auteur propose de traiter l'eau par le chloromercurate de p-amidobenzènesulfonate de sodium. Le fer est précipité à l'état de sesquioxyde et l'acide phosphorique comme phosphate de mercure insoluble. On reprend le précipité par l-acide chlorhydrique, le fer se dissout et le mercure est précipité à l'état de protochlorure. Dans la liqueur on dose le fer et l'acide phosphorique en opérant à sec, additionnant de carbonate sodique, calcinant.On reprend la masse par de l'acide nitrique, on dessèche, calcine de nouveau.On dissout dans l'eau, le fer reste à l'état de sesquioxyde et l'acide phosphorique entre en solution, on le dose.

— Sur une méthode de synthèse des dérivés dihalogénés symétriques de la benzophénone. Note de M. BOUDROUX.

L'anhydride carbonique réagit sur les bromures de parachlorophénylmagnésium et de parabromophénylmagnésium en donnant à la fois un acide benzoïque monosubstitué et un acide dérivé dihalogéné symétrique de la benzophénone. Lorsqu'on opère à la température d'ébullition de l'éther c'est ce dernier qui domine; si l'on agit, au contraire, à basse température, c'est l'acide benzoïque substitué qui se forme en plus grande proportion.

— Application de la pyridine à la préparation de quelques dérivés amidés. Note de M. P. FREUNDLER.

On peut employer la pyridine pour la préparation d'amides aromatiques primaires, secondaires et tertiaires, symétriques ou dissymétriques. La préparation d'amides mixtes à radicaux gras et aromatiques au moyen de la pyridine, s'effectue moins régulièrement que celle des amides aromatiques simples. Les chlorures aromatiques déplacent très facilement les radicaux gras, même lorsqu'on ne les emploie pas en excès. Quant à la préparation des amides secondaires et tertiaires à radicaux gras, elle est encore plus délicate.

— Sur l'emploi de l'amalgame de magnésium en chimie organique. Note de M. Louis MEUNIER.

L'action des composés organo-magnésiens mixtes, décrits par Guignard sur le malonate d'éthyle porte d'abord sur le groupement $CH^2 <$, puis ensuite sur les fonctions éther sel, tandis que l'action du magnésium à l'état d'amalgame sur le même composé n'atteint que le groupe $CH^2 <$.

— Sur l'aldéhyde orthotoluique. Note de M. FOURNIER.

L'aldéhyde orthotoluique peut être obtenu à l'état pur en oxydant l'alcool correspondant préparé suivant la méthode de MM. Tiffeneau et Delange. On oxyde l'alcool orthotoluylique par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique. On isole l'aldéhyde par les procédés habituels.

— Sur la coagulation de l'amidon. Note de MM. WOLFF et FERNBACH.

Il existe dans les graines de céréales vertes un ferment coagulant l'amidon soluble. Toutefois cette diastase, appelée amylocoagulase, n'existe pas seulement dans les graines vertes, mais elle se rencontre, d'une manière générale, associée à l'amylase dans un grand nombre de grains mûrs, dans les grains de céréales en voie de germination. Ce corps semble donc représenter des rouages essentiels du mécanisme par lequel l'amidon se dépose, à l'état solide, dans les cellules végétales.

— Le sens olfactif de l'escargot (*helix pomatia*). Note de M. Emile YUNG.

— Régulation osmotique des liquides internes chez les Echinodermes. Note de MM. Victor HENRY et S. LALOU.

— Sur les matières grasses et l'acidité des farines. Note de M. BALLAND.

Voici les conclusions de cette note :

1° Les matières grasses, dans les farines fraîches, sont constituées par une huile très fluide et des acides gras solides ayant des points de fusion différents. Avec le temps, l'huile, qui est en très forte proportion au début, va en diminuant progressivement et finit par disparaître alors que les acides gras suivent une marche parallèle ascendante : de telle sorte que le rapport entre l'huile et les acides gras permet de s'assurer si une farine est de mouture récente ou ancienne. Ce rapport s'établit facilement en épuisant les matières grasses, extraites par l'éther à l'aide de l'alcool à 95°, qui dissout les acides gras et laisse l'huile insoluble ;

2° Les acides gras, formés aux dépens de l'huile, disparaissent à leur tour et l'on finit par n'en plus trouver dans les très vieilles farines.

3° La transformation des matières grasses en acides gras ne s'opère pas seulement au sein des farines, elle se manifeste aussi sur les produits isolés par l'éther;

4° L'acidité des farines est produite par divers acides organiques qui vont en augmentant avec l'ancienneté des farines. Tout en confirmant et précisant certains faits relatifs à l'acidité des farines observées par des pharmaciens militaires (Wagner, 1890; Rœser, 1898 ; Manget, 1901), les expériences de M. Balland montrent que cette acidité est principalement due à des acides gras solubles dans l'alcool à 95° et justifient le mode de dosage, devenu classique, proposé en 1883 ;

5° L'acidité, premier indice de l'altération des farines, ne se rattache pas à des transformations microbiennes éprouvées par le gluten ; elle vient directement des matières grasses. Le gluten n'est atteint que lorsque les matières grasses, ou mieux les acides gras qui en résultent, commencent à disparaître ;

6° Plus une farine contient de matières grasses, plus elle est altérable; c'est ainsi qu'au même taux d'extraction, les farines provenant de blés durs ou mitadins sont plus altérables que les farines de blé tendre. En dehors des indications données autrefois pour obtenir des farines de longue conservation, on devra choisir, de préférence, les blés tendres, plus pauvres en matières grasses.

Séance du 9 novembre. — Sur l'emmagasinement des rayons *n* par certains corps. Note de M. R. Blondlot.

La lumière produite par un bec Auer émet des rayons spéciaux, les rayons *n*. Certaines substances emmagasinent ces rayons, tels sont le quartz, le spath fluor, la barytine, le verre ; l'or, le plomb, le platine, l'argent, le zinc, jouissent de la même propriété, tandis que l'aluminium, le bois sec ou mouillé, la paraffine ne les possèdent pas. Des cailloux ramassés dans une cour où ils avaient reçu les radiations solaires, émettaient spontanément des rayons *n*, il en a été de même de fragments de pierres calcaires, de brique, ramassés dans la même cour.

— M. Prosper de Lafitte soumet au jugement de l'Académie un Mémoire ayant pour titre : *Le carré magique de 3. Solution générale du problème.*

— M. Panoff adresse un Mémoire : *Sur la propagation de l'attraction.*

— Sur la détermination des figures invariantes des transformations cycliques. Note de M. Rabut.

— Sur l'approximation des fonctions par les irrationnelles quadratiques. Note de M. Pincherles.

— Généralisation de la propriété fondamentale du potentiel. Note de M. de Saint-Germain.

— Sur les lois du déplacement de l'équilibre chimique. Note de M. E. Ariès.

Première loi. — A température constante, le changement chimique qui se produit sous une augmentation de pression est celui qui entraîne une condensation de la matière.

Deuxième loi. — A pression constante, le changement qui se produit sous une augmentation de la température est celui qui absorbe de la chaleur.

— Cohésion diélectrique des gaz à basse température. Note de M. E. Bouty.

D'après les résultats fournis par l'expérience, la force vive minimum que doit posséder un ion, pour qu'il puisse ioniser une molécule neutre, est indépendante de la température.

— Sur une solution pratique du problème de la photométrie hétérochrome. Note de M. Ch. Fabry.

— Sur la scintillation du sulfure de zinc phosphorescent, en présence du radium, revivifiée par les décharges électriques. Note de M Th. Tommasina.

— Recherches sur le dernier groupe de taches solaires et les perturbations magnétiques. Note de M. F. Quénisset.

— Sur la transparence de la mer. Note de M. Thoulet.

Des expériences faites sur de l'eau tenant en suspension de l'argile très fine, ont conduit aux conclusions suivantes : La courbe qui relie l'épaisseur y, exprimée en dixièmes de millimètre d'une solution rendue plus ou moins opaque par l'addition d'un poids x variable et exprimé en grammes par litre d'argile fine, avec ce poids d'argile, épaisseur nécessaire pour faire disparaître à la vue un cercle blanc marqué sur un fond noir, est une hyperbole équilatère de la forme $xy = \varepsilon$ d'où $x = \frac{\varepsilon}{y}$.

La forme d'hyperbole équilatère persiste quelles que soient l'intensité de la source lumineuse et la proportion de la matière argileuse en suspension.

L'intensité de la source lumineuse possède une influence réelle, mais assez faible sur la transparence.

Le diamètre apparent, ou, ce qui revient au même, l'éloignement de la source lumineuse, est sans influence sensible.

La valeur la plus convenable à choisir pour ε, dans les conditions les plus ordinaires où se font ces mesures à la mer, paraît être $\varepsilon = 40$.

— L'emploi des ballons à ballonnet d'après la théorie du général Meusnier. Note de M. Henry de la Vaux.

— Conditions de séparation de l'iode sous forme d'iodure cuivreux, dans un mélange de chlorures, bromures et iodures alcalins. Note de MM. Baubigny et Rivals.

Pour obtenir des résultats exacts dans le procédé de séparation de l'iode au moyen du sulfate cuivreux, ajouter un mélange d'iodure cuivreux et d'iode libre contenant un excès de sulfate de cuivre, un arsénite alcalin, puis un sel ferreux. La réaction a lieu suivant l'équation suivante :

$$2\,AsO^3CuH + 2\,H^2O + I^2 + 2\,CuSO^4 = 2\,AsO^4CuH + Cu^2I^2 + 2\,SO^4H^2.$$

L'opération se fait à froid. Dans ce cas, s'il y a un bromure et un chlorure, ces deux sels ne subissent aucune réduction. Il ne faut pas cependant qu'il y ait une proportion notable de ces derniers, et surtout des sels ammoniacaux, dans lesquels Cu^2I^2 est soluble.

— Action des dérivés organo-magnésiens sur l'acétol et ses éthers sels. Note de M. André Kling.

Quelle est la constitution de l'acétol anhydre et de ses éthers sels ? Est-ce un oxyde interne ou bien a-t-il une constitution cétonique ? Au moyen des composés organo-magnésiens, on peut arriver à résoudre la question. En effet, les composés réagissant à basse température sur les éthers oxydes internes donnent lieu à la réaction suivante quand on les fait réagir sur les dits composés :

$$R_1MgX\left(X = \begin{matrix} Br \\ Cl \\ I \end{matrix}\right)$$

$$(1) \qquad R - CH - CH^2 \;(\diagdown O \diagup) \longrightarrow R - CHOH - CH^2X$$

Il y a donc simplement fixation de HX sur l'éther-oxyde.

A température plus élevée et au bout d'un certain temps, la réaction se produit suivant le type

$$(2) \qquad \underset{\diagdown O \diagup}{R - CH - CH^2} \begin{array}{l} \nearrow R - CHOH - CH^2R_1 \\ \text{ou} \\ \searrow \begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix} \!\!> CH - CH^2OH \end{array}$$

Avec les cétones on a seulement la réaction

$$R.\,CO - R \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix} \!\!> C <\!\! \begin{matrix} R \\ OH \end{matrix}$$

Or, l'acétol réagit sur les organo-magnésiens à basse température (mélange de sel et de glace), suivant le type acétone. On peut donc en conclure de là que ce corps se comporte comme un composé cétonique ; il en est de même de ses éthers sels.

— Evolution des diplosomidés (ascidies composées). Note de M. Antoine Pizon.

— Sur la régénération chez les amphibiens des membres postérieurs et de la queue en l'absence du système nerveux. Note de M. P. Wintrebert.

— Etude des ferments digestifs chez quelques invertébrés. Note de M. Victor Henry.

— Un nouvel hybride de greffe. Note de M. Lucien Daniel.

— Sur les nectaires extra-floraux des *Hevea*. Note de MM. Daguillon et Coupin.

— Recherches cytologiques sur le *Galactina succosa*. Note de M. Maire.

— Sur l'oxydation de la glucose dans le sang. Note de M. L. Jolly.

Il résulte de cette note qu'il existe naturellement de l'alcool dans le sang, mais en très minime quantité ; que les globules du sang ont dédoublé une certaine proportion de glucose en alcool et qu'ils ont transformé une partie de cet alcool en acide acétique par oxydation.

Séance du 16 novembre. — M. le Président prononce une courte allocution à propos de la médaille qui a été donnée à M. Chauveau par ses amis et admirateurs. Cette médaille représente d'un côté l'effigie de M. Chauveau et de l'autre la fameuse expérience de cardiographie qu'il fit à l'Ecole vétérinaire de Lyon.

— Nouvelle préparation de l'argon. Note de MM. Moissan et Rigaut.

Pour purifier l'argon obtenu par le procédé avec la chaux et le magnésium, on le fait repasser sur du calcium métallique.

— M. Laveran présente à l'Académie un ouvrage qu'il a publié, intitulé : *Prophylaxie du paludisme*.

— M. George William Hill est nommé correspondant dans la section d'astronomie en remplacement de M. Schiaparelli, élu associé étranger par 48 suffrages contre 2 attribués à M. G.-H. Darwin.

— Parmi les ouvrages signalés dans la *Correspondance* se trouvent : 1° Un ouvrage ayant pour titre : *Recueil de travaux dédiés à la mémoire d'Alexis Millardet* (1838-1902), par les professeurs de la Faculté de Bordeaux ; 2° Un ouvrage de lord Avebury, ayant pour titre : *The scenery of England and the causes to wich it is due* ; 3° Un ouvrage de M. Sven Hedin, intitulé : *L'Asie inconnue. Dans les sables de l'Asie*, traduit du Suédois, par M. Ch. Rabot ; 4° Un ouvrage de M. Jean Resal, intitulé : *Poussée des terres, stabilité des murs de soutènement.*

— Sur la nature analytique des solutions de certaines équations aux dérivées partielles du second ordre. Note de M. S. Bernstein.

— Sur l'emploi du tachéographe Schrader pour les travaux d'hydrographie. Note de MM. Schrader et Sauerwein.

— Sur l'extraction de l'oxygène par la liquéfaction partielle de l'air avec retour en arrière. Note de M. G. Claude.

— Mesure de très petits angles de rotation. Note de M. Marcel Brillouin.

— Sur la détermination des maxima et minima de transparence. Note de M. Camichel.

— Quelques remarques sur la perturbation magnétique du 31 octobre 1903. Note de M. Marchand.

L'auteur rappelle qu'il a énoncé dans une communication faite à l'Académie, le 8 janvier 1887, la loi générale suivante : *Les perturbations magnétiques se produisent lorsqu'une région d'activité du soleil passe au méridien central.*

Dans cet énoncé, le mot *région d'activité* désigne une portion de la surface solaire dans laquelle on observe (généralement pendant plusieurs rotations consécutives), des facules seules ou des facules avec taches ; les facules constituant le phénomène fondamental de l'activité solaire, tandis que les taches n'en sont que des manifestations secondaires

Il signale encore que, dans un mémoire inséré aux *Comptes Rendus du Congrès international de météorologie de* 1900, il a indiqué que les régions d'activité persistent parfois *plusieurs années* à la surface du soleil, et que ces *régions actives très persistantes déterminent souvent les grandes perturbations magnétiques.*

L'orage magnétique du 31 octobre vérifie cette dernière remarque : la région solaire à laquelle il se rattache existe depuis longtemps et a donné, à chacun de ses retours au méridien central, une perturbation le plus souvent très faible, mais parfois assez forte ou forte (exemple : 5 octobre, 9 septembre, 13 août, 31 mars 1903 ; 21 septembre, 24 août, 8 mai, 10 avril 1902 ; cette dernière une des plus fortes de 1902).

Cette région a été souvent dépourvue de *taches* et l'auteur insiste sur ce fait : *la présence des taches n'est pas nécessaire pour qu'une forte perturbation magnétique se produise*, et, quand elles existent, leur dimension n'est pas généralement proportionnelle à l'intensité des troubles magnétiques correspondants. C'est ainsi que le groupe de taches qui passait au méridien central le 11 octobre, plus étendu que celui du 31, n'a déterminé qu'une perturbation assez faible (variation de 8′ à 9′ en déclinaison).

— Sur une séparation rigoureuse dans la série des terres rares. Note de MM. Urbain et Lacombe.

Dans la méthode de séparation des terres rares, qui consiste à fractionner les précipitations, il se produit toujours des portions intermédiaires, qui souvent peuvent être considérablement réduites, mais qui, *a priori*, ne peuvent jamais être annulées. Cependant, il existe un cas où un pareil résultat peut être atteint : c'est celui où un élément usuel pouvant se séparer aisément des terres rares, présente avec elles un cas d'isomorphisme. Et encore faut-il que la solubilité du sel de l'élément usuel soit intermédiaire entre celles de deux termes de la série. Ce cas peut être réalisé en mettant à profit l'isomorphisme du nitrate double de magnésium et de bismuth avec les nitrates doubles de magnésium et des terres rares (*C. R.*, 1903, p. 568).

On a fractionné à l'état de nitrates magnésiens : 1° Des terres riches en samarium ; 2° des terres riches en gadolinium. Dans les deux cas, on a ajouté aux nitrates magnésiens des terres rares une quantité notable de nitrate magnésien, de bismuth. Après 35 séries de fractionnements portant sur 16 fractions, on a observé les faits suivants :

Le néodyme se concentre dans la fraction de tête et y demeure exclusivement tant qu'il se trouve en présence de bismuth.

Le samarium vient ensuite. L'oxyde extrait de la fraction 2, présente la faible coloration jaune caractéristique du samarium. Cette coloration diminue avec les fractionnements suivants.

De même, la coloration jaune et le spectre d'absorption de dissolution décroissent d'un terme au suivant. La proportion de terres rares décroît en même temps que s'accroît la proportion de bismuth.

Dans la première expérience (terres riches en samarium), les fractions 11 et 12 ne contenaient plus qu'une trace de terres rares.

Dans la seconde (terres pauvres en samarium), les fractions 4, 5, 6, ne renfermaient que du bismuth.

Dans les fractions suivantes, les terres rares apparaissent de nouveau et leur proportion va en croissant jusqu'à l'extrémité du fractionnement, tandis que la proportion du bismuth va en diminuant.

Les dissolutions ne présentent aucun spectre d'absorption, sauf la dernière, où l'on distingue faiblement des bandes du dysprosium. La coloration des oxydes s'accentue à partir de la gadoline blanche, jusqu'à la dernière fraction dont la terre est rouge de brique.

L'ensemble de ces observations montre que le bismuth est intermédiaire entre le samarium et le gadolinium. En ce qui concerne l'europium de Demarcay, on ne peut rien affirmer.

— Sur le kermès. Note de M. J. Bougault.

Conclusions : 1° Toutes les preuves que l'on a données jusqu'à présent de la présence de Sb^2O^3 dans le kermès sont insuffisantes ; il est probable que le kermès n'en contient pas ; 2° le pyro-antimoniate de sodium forme une partie importante du kermès ; 3° en s'appuyant sur ce que l'acide tartrique enlève de l'oxyde antimonieux à un mélange de Sb^2O^3 et de pyro-antimoniate, il est naturel de penser que le kermès doit ses propriétés thérapeutiques à Sb^2O^3 formé au contact de l'acidité stomacale.

— Sur les acétones acétyléniques. Nouvelle méthode de synthèse des isoxasols. Note de MM. Moureu et Brachin.

L'hydroxylamine en réagissant sur les acétones acétyléniques donne des isoxasols. La réaction se passe en deux phases. Il se produit d'abord une oxime qui par isomérisation donne un isoxasol en fermant la chaîne. Ainsi avec l'acétylphénylacétylène, on a les réactions suivantes :

$$C^6H^5 - C \equiv C - CO - CH^3 + H^2AzOH = H^2O + C^6H^5 - C \equiv C - \underset{\begin{array}{c}|\\ Az\\ |\\ OH\end{array}}{C} - CH^3$$

$$C^6H^5 - C \equiv C - \underset{\begin{array}{c}\|\\ Az\\ |\\ OH\end{array}}{C} - CH^3 \quad = \quad \begin{array}{c} CH = C - CH^3 \\ \| 4 \quad 3 \| \\ C^6H^5 - C^5 \quad {}_2Az \\ \diagdown {}^1 \diagup \\ O \end{array}$$

3-méthyl-5-phénylisoxasol.

Les rendements sont quantitatifs.

— Sur la rétrogradation de l'empoi d'amidon. Note de M. Maquenne.

1° La rétrogradation de l'amidon est d'autant plus rapide et plus profonde, que la température est plus basse.

2° Ce phénomène est favorisé par la présence des acides minéraux même à la dose de $^1/_{10000}$ seulement.

3° Il tend vers une limite qui, en milieu neutre et à 0° paraît être voisine de 30 %.

— Influence de la nature du milieu extérieur sur la composition organique de la plante. Note de MM. Alex. Hébert et E. Charabot.

D'une façon générale, l'addition de sels au sol s'est montrée favorable au développement de la plante et ces sels ont, presque dans tous les cas, joué le rôle d'engrais ; quelques irrégularités se manifestent cependant dans ces résultats. C'est ainsi que le nitrate d'ammonium, qui produit habituellement des effets favorables, a diminué fortement la production ; peut-être la dose distribuée était-elle trop forte et a-t-elle été nocive pour les plantes.

— Sur le rapport entre l'intensité lumineuse et l'énergie assimilatrice chez les plantes appartenant à des types biologiques différents. Note de M Fr. Weis.

D'après cette note, l'*Œnothera biennis*, qui est une plante de soleil bien marquée, assimile à la lumière solaire et à une température favorable à l'assimilation, environ trois fois autant de gaz carbonique qu'à la lumière diffuse. A cette dernière lumière, le *Polypodium vulgare* assimile, au contraire, un peu plus énergiquement qu'à la lumière directe et notablement plus que l'*Œnothera*. Le *Marchontia polymorpha* tient une place intermédiaire entre les plantes précédentes.

— Sur la structure des cotylédons et la disposition de certaines racines adventives dans la plantule de Labiées. Note de M. René Viguier.

— Sur le polymorphisme des nitrates. Note de M. Fred. Wallerant.

— Sur quelques analogies de faciès géologiques entre la zone centrale des Alpes orientales et la zone interne des Alpes occidentales. Note de M. Pierre Termier.

— Sur le puits artésien. Note de M. Pantanelli.

— Sur un niveau fossilifère nouveau du Keuper franc-comtois. Note de MM. Piroutet et Arm. Laurent.

— Comparaison de diverses lettres au point de vue de la vitesse de la lecture. Formation d'un alphabet rationnel. Note de MM. André Broca et D. Sulzer.

— La résistance électrique du corps humain. Note de M. Stéphane Leduc.

La résistance électrique du corps humain est surtout la résistance de la peau, et celle-ci, comme celle de tout électrolyte, dépend de la nature et de la concentration des ions qu'elle contient.

Dans les mêmes conditions des lieux d'application, de grandeur des électrodes, de nature des ions et de voltage, *on obtient des résultats identiques à eux-mêmes*. Les mesures de la résistance électrique du corps humain, faites dans ces conditions, sont donc comparables et utilisables pour le diagnostic.

— Contribution au traitement du cancer par les rayons X. Note de M. Biraud.

— Contribution à l'étude de la dyscrasie acide (acide chlorhydrique). Note de MM. Desgrez et Adler.

Les auteurs ont injecté à des cobayes de l'acide chlorhydrique à dose supportable. Ils ont remarqué que l'activité synthétique de la cellule vivante était diminuée. Ainsi l'élimination de l'acide hippurique a diminué dans de fortes proportions et, même deux mois après la cessation des expériences, cette diminution existait encore.

— M. Faccin adresse une Note ayant pour titre : *Anomalies diurnes et séculaires dans le mouvement de rotation de la terre.*

— La section de géographie et de navigation présente la liste suivante de candidats, pour la place vacante par suite du décès de M. de Bussy. En première ligne : M. Berti. En seconde ligne *ex æquo* et par ordre alphabétique : M. Caspari, M. Charles Lallemand.

Séance du 23 novembre. — Relation entre les taches solaires et le magnétisme terrestre. Utilité de l'enregistrement continu des éléments variables du soleil. Note de M. Deslandres.

Il existe de grandes divergences et une grande obscurité sur la relation qui existe entre les taches solaires et le magnétisme terrestre. Cela tient à l'insuffisance des observations actuelles du soleil. Il faudrait, pour arriver à un résultat pratique, enregistrer, d'une façon continue, certains éléments jusqu'alors négligés qui sont la vitesse radicale et la chromosphère entière, basse, moyenne et supérieure, cette dernière non encore obtenue.

— Sur la signification géologique des anomalies de la gravité. Note de M. de Lapparent.

Les anomalies de la gravité observées sur les mers ne sont pas dues à ce que l'on passe du domaine terrestre au domaine maritime. C'est parce qu'on se trouve sur une région particulière de dislocation, au contact de deux compartiments, dont l'un s'affaisse et, par conséquent, doit se compresser en s'écrasant, tandis que l'autre, ou bien demeure stable, ou s'élève ; auquel cas il y a des chances pour qu'il s'y produise des vides susceptibles de se traduire par une anomalie négative.

— Sur le renforcement qu'éprouve l'action exercée sur l'œil par un faisceau de lumière, lorsque ce faisceau est accompagné de rayons *n*. Note de M. Blondlot.

Les milieux de l'œil emmagasinent les rayons *n*. Cette action est due aux sels contenus dans les humeurs qui constituent les diverses parties du globe oculaire. Ce qui le démontre c'est que l'eau salée emmagasine les rayons *n* alors que l'eau arrête ces rayons. L'hyposulfite de soude à l'état solide et à l'état dissous dans l'eau constitue un puissant accumulateur des rayons *n*.

— M. Alfred Picard fait hommage à l'Académie des tomes VI et VII de son rapport général administratif et technique sur l'*Exposition universelle internationale de 1900*. Ils sont spécialement consacrés aux congrès, aux concours d'exercices physiques, aux cérémonies et fêtes, au mouvement et au transport des visiteurs, à divers services, aux concessions, à la liquidation et au bilan de l'Exposition.

— M. Lœwy présente te tome X des *Annales de l'Observatoire de Bordeaux.*

— M. Adolphe Carnot fait hommage à l'Académie du tome II de son *Traité d'analyse de substances minérales.*

— M. Bertin est nommé membre de la section de géographie et navigation, en remplacement de M. de Bussy, décédé, par 49 suffrages ; M. Ch. Lallemand en a obtenu 5.

— Commission chargée de présenter une liste de candidats pour l'Histoire générale des sciences, actuellement vacante au Collège de France.
Pour les sections de sciences mathématiques : MM. Jordan, Mascart, Darboux ;
Pour les sections de sciences physiques : MM. Berthelot, de Lapparent, Perrier.
Parmi les pièces imprimées de la Correspondance se trouvent :
1° Un ouvrage ayant pour titre *Résultats des campagnes scientifiques accomplies sur son yacht*, par Albert Ier, prince souverain de Monaco ;
2° La deuxième édition de *Nouveaux éléments de géométrie*, de M. Ch. Méray ;
3° Un ouvrage intitulé : *La Mécanique, exposé historique et critique de son développement*, par M. Ernst Mach ; traduction française par M. E. Bertrand.
— Sur les équations fonctionnelles et la théorie des séries divergentes. Note de M. L. Fejer.
— Sur un système de trois fonctions de variables réelles. Note de M. D. Pompeiu.
— Sur la possibilité de soutenir en l'air un appareil volant du genre hélicoptère en employant les moteurs à explosion dans leur état actuel de légèreté. Note de M. Ch. Renard.
— Sur la mesure de l'effet des ondes électriques à distance au moyen de bolomètre. Note de M. C. Tissot.
— Sur la couleur des solutions aqueuses de méthylorange et le changement qu'y déterminent les acides. Note de M. P. Vaillant.
D'après cette note, le changement de couleur du méthylorange, sous l'influence des acides, serait dû à une transformation moléculaire progressive, d'autant plus rapide que l'acide est plus énergique.
— Les modes de déformation et de rupture des fers et des aciers doux. Note de MM. F. Osmond. Ch. Frémont et G. Cartaud.
Pour un même acier, toutes choses égales d'ailleurs ; l'application d'efforts statiques favorise les lignes de déformation, banales ou cellulaires, prodromes d'une cassure banale après grande déformation ; la température du lieu, les chocs, les efforts rapidement alternés favorisent les lignes de déformation cristalline prodromes de la rupture intercristalline, immédiate ou ultérieure, brusque et sans déformation notable.
Pour des aciers différents, les déformations cristallines prennent d'autant plus le pas sur les déformations banales ou cellulaires et conduisent d'autant plus facilement à la rupture intercristalline, sans déformations antécédentes notables que la structure cristalline est mieux développée.
D'autres métaux ont une structure aussi compliquée que celle du fer ; mais, d'habitude, les propriétés mécaniques respectivement afférentes à chacun de leurs modes superposés de structure sont de la même famille. Dans le fer α, qui constitue essentiellement tous les fers et aciers doux industriels, refroidis spontanément à partir du rouge, les propriétés mécaniques afférentes à chacune des structures sont très différentes, voire même opposées.
Le fer, corps cellulaire, est très plastique ; le fer, corps cristallisé, est fragile. Et comme les deux structures se trouvent non séparées dans des échantillons différents, mais superposées dans le même échantillon, elles donnent lieu à des faits en apparence contradictoires.
Suivant que les procédés de fabrication auront fait prédominer l'une ou l'autre des structures, selon que l'une ou l'autre sera plus directement visée par les efforts ou empêchée de réagir par les conditions dans lesquelles ces efforts sont appliqués, la rupture sera consécutive à de grandes déformations banales et cellulaires ou bien cristalline, brusque, sans déformations préalables.
C'est cette dualité qui donne au fer sa position particulière parmi les matériaux de construction et explique les ruptures imprévues qui surviennent quelquefois en service dans les pièces fabriquées avec ce métal.
— Influence des gaz sur la séparation des métaux par électrolyse. Séparation du nickel et du zinc. Note de MM. Hollard et Bertiaux
Les métaux dont les tensions de polarisation sont supérieurs à celle de l'hydrogène (Zn, Cd, Fe, Co, Ni, Sn, Pb) ne peuvent être pratiquement séparés successivement par accroissement graduel de la tension électrique aux électrodes, bien que la théorie indique que chaque métal doive se déposer à partir d'une tension électrique, dite *tension de polarisation*, qui lui est propre.
Cette contradiction entre la théorie et la pratique n'est qu'apparente. Elle tient à ce que le bain est très résistant et que, par suite, le courant qui le traverse, pour la tension électrique employée, est très faible. Ce courant, qui précipite les métaux à la cathode, y précipite aussi l'hydrogène du bain ; ce qui fait qu'une fraction seulement du courant est utilisée pour le dépôt du métal, fraction beaucoup trop faible pour déterminer la séparation complète, surtout vers la fin de l'électrolyse où la concentration de ce métal dans le bain devient très petite (loi de Nernst).
Le bain doit sa grande résistance surtout aux dégagements d'hydrogène à la cathode et d'oxygène à l'anode.
En supprimant l'un et l'autre gaz, on a obtenu, pour la même tension électrique, un courant beaucoup plus intense et on a pu réaliser, du même coup, la séparation de métaux.
On n'emploie plus d'anode soluble, mais une anode ainsi qu'une cathode en platine. Ici, le dégagement d'oxygène est empêché par l'introduction dans le bain d'acide sulfureux qui s'oxyde aux dépens de cet oxygène. Pour séparer le nickel du zinc, ces métaux étant à l'état de sulfate, on les additionne de sulfate d'ammoniaque (10 grammes), sulfate de magnésie (5 grammes) et 5 centimètres cubes d'une solution saturée d'acide sulfureux, enfin d'ammoniaque ($d = 0{,}924$) en excès de 25 centimètres cubes. On étend de 300 centimètres cubes et l'on électrolyse à la température de 90° environ, avec un courant de 0,1 amp. Au bout de 4 heures, au maximum, pour des quantités de nickel qui ne dépassent pas 0,25 gr., une prise de la liqueur, du bain de 1 centimètre cube à 2 centimètres cubes, ne doit plus se colorer par AzH^4S. Ce qui indiquerait la présence de nickel. On laisse encore 1 heure à l'électrolyse, puis on retire la cathode.

— Sur l'acide oxalacétique. Note de M. L.-J. Simon.

L'acide oxalacétique $CO^2H — CH^2CO — CO^2H$ n'a pu, jusqu'à présent, être obtenu par saponification de son éther. Les alcalis concentrés décomposent ce dernier en acides oxalique et acétique ; l'acide, lui-même est décomposé par l'eau acidulée ou par l'eau en acide pyruvique et anhydride carbonique. Enfin les alcalis très étendus et froids et les sels alcalins d'acides faibles saponifient l'éther incomplètement à l'état d'éther acide, tandis que la plus grande partie subit la décomposition précédente.

On peut cependant obtenir l'acide par saponification de son éther au moyen de l'acide chlorhydrique concentré. Il suffit, pour cela, d'agiter 1 partie d'éther avec 4 parties d'acide chlorhydrique pur du commerce. Au bout de peu de temps, l'acide oxalacétique insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré se dépose, et après 48 heures la réaction est terminée. L'acide ainsi obtenu ne diffère pas, par ses propriétés essentielles, de celui que Fenton, d'une part, et Wohl, d'autre part, ont obtenu par des procédés différents.

— Copulation des sels de dinaphtopyryle avec les phénols. Note de M. R. Fosse.

Le dinaphtopyryle

$$CH\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^6\\C^{10}H^6\end{matrix}\right\rangle O$$

peut se substituer à un atome d'hydrogène du noyau des phénols pour donner des corps répondant à la formule

$$O\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^6\\C^{10}H^6\end{matrix}\right\rangle CHC^nH^{p-2}OH.$$

On obtient ces dérivés en faisant réagir les sels de dinaphtopyryle (chlorure, bromure, sulfate) sur les phénols généralement sodés. L'atome de carbone du noyau phénolique, soudé au carbone pyranique est en position para, vis-à-vis de l'hydroxyle. Le corps obtenu possède la constitution

$$HO — \langle\;\;\rangle — CH\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^6\\C^{10}H^6\end{matrix}\right\rangle O$$

Si l'atome de carbone du noyau phénolique situé en para est déjà substitué, l'union du radical pyryle se fait avec le carbone phénolique en position *ortho*. C'est ce qui arrive dans le cas du naphtol β. Un certain nombre de dérivés phénoliques du dinaphtopyryle ont été préparés par la méthode indiquée.

— Synthèse de la nicotine. Note de M. Amé Pictet.

La synthèse de la nicotine a été obtenue en partant de l'acide nicotinique (β-pyridine carbonique) : Voici les diverses phases de l'opération. L'acide nicotinique a été transformé en éther, puis en amide et enfin ce dernier en β-amino-pyridine par l'hypobromite. Le mucate de la β-aminopyridine a été transformé, par distillation sèche en Az-pyridylpyrrol dont les vapeurs chauffées dans un tube porté au rouge sombre ont donné naissance à l'α-pyridylpyrrol par migration moléculaire du radial pyridyle qui quitte l'azote pour se fixer au carbone α du noyau pyrrolique. Traité par le potassium, ce corps donne un sel par substitution du métal à l'hydrogène du groupe AzH du noyau pyrrolique.

Ce sel, en réagissant sur l'iodure de méthyle, donne un dérivé à la fois méthylé et iode-méthylé. Distillé avec de la chaux, ce composé perd de l'iodure de méthyle et donne l'isodipyridine de Cahours et Etard ou nicotyrine de Blau. La nicotine donne avec l'iode un dérivé iodé qui perd son iode sous l'influence de l'hydrogène produit par l'étain et l'acide chlorhydrique et fixe, en même temps, 2 H pour donner la dihydronicotyrine $C^{10}H^{12}Az^2$, isomère de la nicotéine qui a été isolée du tabac. Enfin, la dihydronicotyrine fixe le brome en solution acétique pour donner un tétrabromure qui traité à son tour par l'étain et l'acide chlorhydrique perd tout son brome et fixe 2H. La nicotine ainsi obtenue est inactive. On la dédouble par l'acide tartrique et l'on obtient une matière dextrogyre identique à la nicotine naturelle.

Az-pyridylpyrol	α-pyridylpyrol	iodométhylate de méthyl α-pyrydylpyrrol
Nicotyrine	Ditrichronicotyrine ou nicotéine	Nicotlne synthétique

— Sur l'action morphogène de l'eau en mouvement sur les hydraires. Note de Mme S. Motz-Kossowska.

— Sur le rôle de certains éléments figurés chez le *Sipunculus nudus*. L. Note de M. F. Ladreyt.

Les amibocytes de *Sipuncudus* : (A) Débarrassent l'organisme de ses excreta ; ils les transportent dans tous les endroits favorables à la diapédèse (*Platten* d'Eisig). Ces excreta sont rejetés au dehors : 1° par exfoliation de l'épiderme ; 2° avec les fèces ; 3° par les canaux néphridiens. (B) Protègent l'organisme en formant autour des éléments étrangers qui y sont introduits (bactéries, hématodes) en gaîne anhyste. (C) Accumulent le glycogène dans leur protoplasma.

— Sur la Méduse du Victoria Nyanza. Note de M. Ch. Gravier.

Le lac Tanganyika situé à environ 1 000 kilomètres de la côte la plus rapprochée, celle de l'Océan Indien, et à 800 mètres d'altitude, possède à côté d'une faune normale d'eau douce, tout un ensemble d'animaux dont la plupart sont étroitement apparentés à des espèces marines devenues fossiles. L'une des formes les plus typiques de ce groupe est incontestablement une méduse qui, découverte en 1883 (Dr Bœhm), ne fut étudiée qu'en 1893-1894 (R. T. Günther) et dont les affinités restent encore douteuses. L'etude zoologique des autres grands lacs africains : Shirva, Nyassa, Kela, Kiwu, Albert-Edouard Nyanza, Albert Nyanza, Victoria Nyanza et Nivasha, n'amena aucune découverte semblable à celle faite dans le Tanganyika. Or, le 16 septembre dernier, M. Ch. Alluaud a trouvé dans le Victoria Nyanza (baie de Kavirondo), situé à 1 200 mètres d'altitude sans communication avec le Tangayika, une méduse qui doit être identifiée avec le *Limnocnida Tanganyicæ*.

L'origine du Victoria Nyanza paraît donc, d'après cela, être sûrement marine. Il en résulte que le Tanganyika ne serait pas le seul témoin de la vaste mer (Jurassique suivant J.-E.-S. Moore) qui couvrait autrefois le centre de l'Afrique, sur l'emplacement actuel de la région des grands lacs et d'une partie du bassin du Congo.

— Sur une double fusion des membranes dans la zygospore des Mucorinées. Note de M. Paul Vuillemin.

— Sur la jaunisse de la betterave. Note de M. G. Delacroix.

Pour détruire et empêcher le développement de la jaunisse de la betterave produite par le *bacillus tabificans*. Delacroix, il suffit : 1° d'employer un assolement au moins triennal ; 2° d'éviter de porter aux fumiers les feuilles malades et les enfouir directement ; 3° de ne semer que des graines âgées de quatre ans ; 4° exclure absolument les porte-graines du voisinage des champs où l'on cultive la betterave.

— Sur les formations de la zone des quartzites et conglomérats inférieurs aux Dévoniens dans l'Oural du Nord. Note de MM. Duparc et Pearce.

— Sur la structure des Hohe Tauern (Alpes du Tyrol). Note de M. Pierre Termier.

— Contribution à l'étude des rochers sodiques de l'Est africain. Note de M. H. Arsandaux.

Les caractères minéralogiques, aussi bien que les caractères chimiques des rhyolites les plus caractéristiques des environs de Djibouti, conduisent à rapprocher ces roches du groupe de la pantellérite, caractérisée au point de vue minéralogique par la présence de feldspaths exclusivement alcalins, de pyroxènes et d'amphiboles sodiques (la cossyrite en particulier) au point de vue chimique par l'abondance des alcalis, la faiblesse de l'alumine, l'absence presque complète de chaux et de magnésie et la proportion variable, mais toujours élevée, de fer (avec prédominance de Fe^2O^3 sur FeO). Certaines analyses montrent dans quelques roches la prédominance de la soude sur la potasse, caractéristique des véritables pantellérites, tandis que dans les autres, il y a à peu près égalité en poids entre les deux alcalis.

— Les roches éruptives de l'Ile d'Eubée. Note de M. Deprat.

— De l'action morphogénique des muscles crotaphytes sur le crâne et le cerveau des Carnassiers et des Primates. Note de M. Anthony.

— Comparaison entre les effets nerveux des rayons de Becquerel et ceux des rayons lumineux. Note de M. Georges Bohn.

Sur les téguments (vers, amphibiens, homme), l'action des rayons du radium est multiple : 1° Ils agissent sur les filaments nerveux périphériques, ils produisent une sorte d'anesthésie qui peut entraîner chez les êtres et les organes aux fonctions extériorisées un état de fatigue, de paralysie, souvent suivie de mort ; chez les vertébrés, l'action porte surtout sur les vaisseaux et les troubles vaso-moteurs (auxquels on doit attribuer les paralysies centrales) sont au premier plan ; 2° ils modifient d'une façon durable les cellules épithéliales et par suite la croissance des épithéliums qui se fait par des poussées successives : à chaque poussée on observe des troubles qui entraînent parfois des plaies ressemblant à des brûlures ; 3° ils agissent enfin sur la pigmentation, le pigment semble lui-même radio-actif (Griffiths) ; le rayonnement d'un pigment paraît agir sur un autre pigment, et peut-être cette action permettra-t-elle d'expliquer des cas si extraordinaires de mimétisme, ressemblance d'une *kallima et d'une feuille*.

— Sur l'existence, dans l'organisme animal, d'une diastase à la fois oxydante et réductrice. Note de MM. J.-E. Abelous et J. Aloy.

— Sur la fermentation forménique et le ferment qui la produit. Note de M. Mazé.

La fermentation forménique serait due à une *pseudo sarcine*.

— Sur les tuberculines. Note de M. Béraneck.

— Ampoule de Crookes pour radiothérapie. Note de M. Oudin.

Séance du 30 novembre. — M. le Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts adresse une ampliation du Décret par lequel le Président de la République approuve l'élection de M. Bertin, dans la section de Géographie et Navigation en emplacement de M. de Bussy, décédé.

— Sur les mains scapulaires et pelviennes des poissons. Note de M. Armand Sabatier.

Il résulte de cette note qu'il existe virtuellement chez les poissons une main pelvienne associée à une main tibiopéronéale. Mais ces deux mains forment une série continue qui se scindera à la nageoire pectorale.

Ici, en effet, par suite de l'inégalité de développement et de la différenciation des deux demi-interépineux, il se produit un écartement entre les talons de ces derniers, et, par suite, une échancrure entre les deux mains. Quand l'inégalité reste faible, l'échancrure reste étroite ; quand l'inégalité s'accentue, la ceinture devenant très prédominante, l'échancrure s'élargit fortement.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Un ouvrage de M. Icilio Guareschi intitulé : « Storia della Chemica, III : Lavoisier, sua vita e sue opere. » 2° Un ouvrage intitulé : « Poisons et sortilèges » ; 2e série, « Les Médicis, les Bourbons, la science au xxe siècle », par MM. Cabanès et L. Mass.

— Observations faites à l'Ile de la Réunion sur l'éclipse de Lune du 6 octobre 1903. Note de MM. Edmond Bordage et A. Garsault.

— Le dernier minimum des taches du Soleil et remarques au sujet de la loi des zones. Note de M. J. Guillaume.

— Du problème de Cauchy relatif à une classe particulière de surfaces. Note de M. de Tannenberg.

— Sur la représentation effective de certaines fonctions discontinues, comme limites de fonctions continues. Note de M. Emile Borel.

— Sur une classe d'équations fonctionnelles. Note de M. S. Lattès.

— Sur les articulations à lame flexible. Note de M. A. Mesnager.

— Sur la température des flammes. Note de M. Ch. Féry.

La méthode employée pour déterminer la température des flammes consiste en principe à produire le renversement d'une raie métallique au moyen des rayons émis par un corps solide porté à une température convenable. Au moment où la raie, en passant du clair au noir, disparaît, on admet que la température du solide est égale à celle de la flamme. Voici quelques résultats obtenus avec cette méthode.

Bunsen	Pleine admission d'air	1 871°
	Demi-admission d'air	1 812°
	Sans air	1 712°
Brûlenr à acétylène		2 548°
Alcool salé flamme libre		1 705°
Vapeur d'alcool brûiant dans Bunsen (Lampe Denayrouze sans manchon)		1 862°
Même lampe (alcool carburé 50 $^0/_0$ de benzine)		2 053°
Hydrogène brûlant librement à l'air		1 900°
Chalumeau (gaz d'éclairage et oxygène)		2 200°
» (H^2 et O)		2 420°

— Sur des phénomènes particuliers présentés par les arcs au mercure. Note de M. de Valbreuze.

— Sur la suppression de l'hystérésis magnétique par l'action d'un champ magnétique oscillant. Note de M. Ch. Maurain.

— Sur la loi de distribution régulière de la force totale du magnétisme terrestre en France au 1er janvier 1896. Note de M. E. Mathias.

— L'anomalie magnétique du bassin de Paris. Note de M. Th. Moureaux.

— Sur la fusibilité des mélanges de protosulfure de bismuth et de sulfure d'argent, de protosulfure de bismuth et de sulfure d'antimoine. Note de M. A. Pélabon.

La courbe de fusibilité des mélanges de protosulfure de bismuth et de sulfure d'argent est une ligne polygonale présentant deux ordonnées minima et une ordonnée maximum. Les deux ordonnées minima sont les températures de solidification de deux mélanges *eutectiques* définis par les valeurs :

$$R = 6,5 \qquad R = 75$$

R réprésente le rapport de la masse de sulfure d'argent à la masse totale du mélange.

L'ordonnée maximum correspond au composé défini répondant à la formule Ag^2S4BiS.

La courbe de fusibilité des mélanges de protosulfure de bismuth et de sulfure d'antimoine est beaucoup plus simple. Elle comprend trois portions : la première portion aboutit au point de fusion du protosulfure de bismuth, soit à 685° ; la seconde s'arrête au point de fusion du sulfure d'antimoine, soit 555°.

— Influences activantes et paralysantes agissant sur le manganèse. Note de M. A. Trillat.

Le manganèse envisagé comme ferment métallique demande, pour devenir actif, que le milieu à oxyder contienne un alcali ou un sel alcalino-terreux. Pour la même quantité d'alcali, les doses croissantes de manganèse agissent comme paralysants : comme dans le cas des phénomènes diastasiques, la marche de la réaction peut être entravée par la présence de traces de certaines substances.

— Alcoylation systématique de l'arsenic. Note de M. V. Auger.

Pour obtenir l'alcoylation systématique de l'arsenic on peut avoir recours à la méthode de Meyer. Elle consiste à mettre en contact, en présence d'alcool, l'arsénite tri-sodique AsO^3Na^3 avec l'iodure de méthyle : la réaction a lieu d'après l'équation suivante :

$$AsO^3Na^3 + CH^3I = CH^3.\ AsO^3Na^2 + NaI.$$

L'arsénite est donc passé à l'état de méthylarsinate, et, de trivalent, est devenu pentavalent. Il est extrêmement vraisemblable que le processus est le suivant : l'arsénite normal :

$$As\begin{cases}ONa\\ONa\\ONa\end{cases} \quad \text{prend la forme tautomère} \quad Na - As\begin{cases}{=}O\\NaO\\NaO\end{cases}$$

et échange alors son atome de sodium relié à l'arsenic, contre le groupe méthyle, en donnant le méthylarsinate

$$CH^3 - As\begin{cases}{=}O\\ONa\\ONa\end{cases}$$

Si l'on applique cette réaction à la molécule déjà monométhylée, il faut d'abord réduire l'acide méthylarsénique (on peut se servir pour cela de l'acide sulfureux), pour rendre l'arsenic trivalent $CH^3As = O$. L'oxyde de méthylarsine possède deux fonctions très faiblement basiques, et fournit, avec deux molécules de soude, le sel

$$CH^3.\,As\begin{cases}ONa\\ONa\end{cases} \quad \text{dont la forme tautomère est :} \quad CH^3.\,As\begin{cases}{=}O\\- ONa\\Na\end{cases}$$

Il réagit alors facilement sur une molécule d'iodure de méthyle d'après :

$$CH^3AsO^2Na^2 + ICH^3 = (CH^3)^2 = As\begin{cases}{=}O\\ONa\end{cases} + NaI.$$

L'acide cacodylique ou diméthylarsénique, ainsi obtenu, est susceptible de subir une troisième méthylation en employant la même série de réactions ; il suffit de le réduire pour le faire passer à l'état d'oxyde de cacodyle $(CH^3)^2 = As - O - As = (CH^3)^2$ et de traiter ce dernier en solution alcoolique par la soude et l'iodure de méthyl pour obtenir d'après

$$(CH^3)^2 \vdots As - ONa \quad \text{ou} \quad (CH^3)^2 = \begin{cases}{=}O\\Na\end{cases} + ICH^3 = (CH^3)^3 \vdots As \vdots O.$$

l'oxyde de triméthylarsine. Par l'application de cette méthode on arrive à alcoyler systématiquement l'arsenic ; elle réussit aussi avec l'iodure d'éthyle.

— Séparation de l'iode dans les sels halogénés alcalins d'avec le chlore et le brome, par sa transformation en acide iodique, et mode de préparation de l'iode pur. Note de MM. Baubigny et Rivals.

Pour séparer l'iode dans les sels halogènes alcalins d'avec le chlore et le brome, on le transforme en acide iodique, de cette façon on peut ensuite isoler facilement le chlore et le brome. Cette méthode donne d'excellents résultats, elle est de plus d'une pratique simple, puisque le permanganate, qui oxyde instantanément les iodures en iodates, est précisément le réactif qui sert à séparer le brome d'avec le chlore dans un mélange de chlorures et de bromures additionné de $CuSO^4$, et en retirer ensuite le chlore si on ajoute de l'acide sulfurique.

Ce procédé permet de préparer l'iode pur. La liqueur étant neutre, on réduit par un sulfite alcalin le permanganate en excès, et l'iodate après avoir chassé le chlore et le brome. On précipite les sulfates par le nitrate de baryum, puis l'excès de baryte par l'acide sulfurique. On obtient ainsi de l'iodure et un mélange de sulfate alcalin. Au lieu de réduire tout l'acide iodique, on réserve le sixième de la liqueur, et après y avoir détruit l'excès de MnO^4K par de l'alcool ou de l'éther pur, que l'on chasse ensuite par ébullition, on mélange à froid la solution d'acide iodique avec la partie qui a été réduite, et on a, d'après Gay-Lussac :

$$IO^3H + 5\,HI = 3\,I^2 + 3\,H^2O.$$

L'iode obtenu est filtré, lavé et séché, puis sublimé ; il est absolument pur. Les bromates se conduisent comme les iodates vis-à-vis des sulfites ; mais les chlorates sont irréductibles même à 100° C.

— Etude microscopique de bronzes préhistoriques de la Charente. Note de M. Chesneau.

L'étude microscopique des bronzes découverts à Vénat et à Biarge, dans la Charente, démontre, comme l'examen chimique, que ces bronzes appartiennent à des époques différentes. Au début de l'âge de bronze, les haches venues de fonte étaient utilisées telles quelles, plus tard, les procédés de fabrication s'étant perfectionnés, les métallurgistes soumettaient les pièces après démoulage à de forts recuits combinés avec le martelage, en vue sans doute d'accroître la dureté du métal.

— Sur la ponte du *Bombyx Mori*. Note de M. Jules Gal.

— Sur la ponte, la fécondité et la sexualité chez les poules carnivores. Note de M. Frédéric Houssay.

L'alimentation carnée produit chez les poules une auto-intoxication qui se manifeste à la longue par l'infécondité totale, les arrêts de développement et la mort précoce des produits, et par l'excessive proportion des mâles procréés.

— Sur l'exophtalmie infectieuse de certains poissons d'eau douce. Note de M. J. Audigé.
— Contribution à l'étude cytologique des Ascomycètes. Note de M. Guillermond.
— Sur la synthèse géologique des Alpes-Orientales. Note de M. Pierre Termier.
— Sur un cas remarquable de cristallisation spontanée du gypse. Note de M. Stanislas Marnier.
Des boules de plâtre abandonnées à la dessiccation après une courte immersion dans l'eau salée, se sont transformées intégralement en agrégats de cristaux de gypse dont chacun atteint 0,5 cm. de longueur. On ne peut attribuer ce phénomène qu'à une sorte de *faculté cristallogénique* du chlorure de sodium. C'est ce qui expliquerait la formation de gypse cristallisé dans les couches du sol.
— Sensation lumineuse en fonction du temps pour les lumières colorées. Technique et résultats. Note de MM. André Broca et D. Sulzer.
— Sur la prévision des débits des sources de la Vanne. Note de M. Edmond Maillet.
— M. Maréchal adresse une note sur la chaleur spécifique de la vapeur d'eau.
L'auteur propose d'adopter provisoirement, pour la valeur de la chaleur spécifique C, de la vapeur surchauffée, aux pressions où celle-ci est utilisée couramment dans les machines à vapeur, l'expression

$$C = 0,48 + 0,0005\,t,$$

t étant la chaleur de surchauffe, c'est-à-dire T' — T ; en désignant par T' la température de la vapeur surchauffée, et par T la température de la vapeur saturée correspondant à la pression.
— M. Leduc adresse une réclamation à propos de la note de M. Tommasina : « Sur la scintillation du sulfure de zinc phosphorescent en présence du radium, revivifiée par les décharges électriques ». Il a déjà signalé, en 1901, la phosphorescence scintillante des écrans de platinocyanure de baryum sous l'influence de l'électricité.
— M. Henri Feuille adresse une note ayant pour titre : « Appareil pour utiliser la force dynamique de la mer. »

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Séance du 11 *novembre* 1903.

Hydrosulfite NF, de Höchst. — M. O.-J. Alliston préconise l'emploi de ce corps pour ramener le blanc dans l'article rouge de paranitraniline. L'auteur emploie 10 à 15° d'hydrosulfite NF, par litre d'eau de gomme. Sécher et vaporiser 3 à 5 minutes. — M. Stricker, chargé de l'examen de ce travail, conclut à l'impression de la note de M. Alliston suivie de son rapport. — Adopté.

Application nouvelle de colorants directs. (Couleurs de chlorantine et autres). — MM. Ed. Kopp et Cam. Favre (plis cachetés, nº 1133 du 30 septembre 1899 et nº 1165 du 3 février 1903) décrivent une méthode qui consiste à appliquer ces colorants sur tissu sous forme de laque d'alumine que l'on incorpore dans une couleur à la gomme additionnée d'acide tartrique et d'un peu de glycérine. On vaporise 2 heures au Mather et Platt et passe en nitrate de cuivre. — L'examen de ces plis est renvoyé à M. O. Michel.

Demi-enlevage au sel de soude sur tannate d'antimoine (pli cacheté, nº 1309 du 21 décembre 1901). — M. Cam. Favre emploie le sel de soude à 125 grammes par litre pour produire cet article. — L'examen de ce procédé est remis à M. Alb. Frey.

Applications des hydrosulfites (pli Zundel, nº 1345 du 7 octobre 1902). — L'addition d'hydrosulfite dans le bain de mattage en violet moderne (DH) permet d'obtenir une nuance parfaitement unie en maintenant le colorant en dissolution.

Le mattage au foulard en indigo réduit ne réussit que sur tissu mercerisé. La dose maximum d'indigo employée est de 10 grammes par litre. On produit 16 pièces de 100 mètres à l'heure. La nuance est très égale.

— Le mattage en colorant basique avec hydrosulfite et tanin offre l'avantage de se faire avec des couleurs dissoutes : les leucobases ne sont pas précipitées par le tanin.

Description du mode de préparation de l'hydrosulfite de zinc. Les auteurs recherchent avant tout un hydrosulfite insoluble pour se mettre à l'abri d'une oxydation trop rapide.

Emploi de l'hydrosulfite de zinc solide pour les enlevages sur soie : la couleur d'enlevage est additionnée de sel de soude et de blanc de zinc.

Sur rouge de paranitraniline, on remplace le sel de soude par l'acétate de soude et par l'oxyde stanneux dont les propriétés basiques et réductrices sont assez notables pour donner lieu à la réaction voulue.

Application de l'hydrosulfite de zinc solide pour fixer l'indigo en impression par vaporisage au petit Mather et Platt. La couleur se compose d'indigo broyé, d'hydrosulfite de zinc broyé et de sel Solvay, le tout épaissi à la gomme Sénégal. On vaporise 1 minute, sans précautions spéciales. Des couleurs se fixant par un court vaporisage, tel que le noir d'aniline, peuvent être associées au bleu.

Enlevage blanc sur rouge de paranitraniline fini. — Pli nº 1357, du 1er décembre 1902, déposé par M. C. Kurz. — L'auteur emploie la couleur suivante :

370 Eau de gomme Sénégal
400 Hydrosulfite solide (Bad.)
150 Formaldéhyde à 40 %
80 Glycérine

Vaporiser de 4 à 8 minutes.

Enlevages et réserves au moyen des dérivés de l'acide hydrosulfureux. — Manuf. Em. Zundel. — Pli n° 1361 du 15 décembre 1902 (daté de Moscou du 10 décembre).

Les auteurs décrivent l'emploi, pour les enlevages indiqués au sommaire, de la combinaison que forme l'aldéhyde formique avec le sel sodique de l'acide hydrosulfureux, et le mode de préparation des produits de condensation des sels hydrosulfureux avec la formaldéhyde.

L'hydrosulfite-formaldéhyde sodique s'obtient par addition directe d'aldéhyde formique 40 °/₀ à l'hydrosulfite de soude précipité de sa solution par le sel marin. Il cristallise en aiguilles blanches.

Le sel de *zinc* se prépare d'une façon analogue en mélangeant l'hydrosulfite de zinc cristallisé avec la formaldéhyde et un peu d'acide. Il y a dissolution immédiate et, par refroidissement, le composé double se sépare de la liqueur sous forme de paillettes blanches.

La même combinaison se produit en qnelques minutes en maintenant à l'ébullition un mélange de formaldéhyde-bisulfite avec du zinc en poudre et de l'acide acétique.

Enfin, en ajoutant au produit de la réaction du zinc sur le bisulfite de soude 35° de l'aldéhyde formique, on obtient également, avec séparation d'un précipité, une dissolution d'hydrosulfite zincique-formaldéhyde.

Les hydrosulfites-formaldéhyde à base de zinc sont facilement transformés en composés sodiques par addition de sel de soude, qui précipite le zinc à l'état de carbonate.

Les nouveaux composés dits « hydrosulfites-formaldéhyde » se distinguent, même à l'état dissous, par une grande stabilité ; ils ne déploient leur action réductrice et rongeante qu'au vaporisage.

Le composé zincique est plus stable que celui à la soude ; il exige un vaporisage plus long pour sa décomposition.

En lui adjoignant, par contre, un sel de soude tel que le sel marin, on lui communique la même facilité de dissociation ; il se forme au vaporisage, par double décomposition, de l'hydrosulfite-formaldéhyde (et du chlorure de zinc) et l'enlevage des couleurs azoïques s'effectue dans le même temps qu'avec l'hydrosulfite de soude formaldéhyde direct.

Le pli cacheté est accompagné d'une liasse d'échantillons des fabrications établies au moyen de l'hydrosulfite-formaldéhyde, et dont le détail suit.

Enlevages et réserves au moyen des dérivés de l'acide hydrosulfureux en combinaison avec la formaldéhyde ;

Enlevages sur rouge de paranitraniline, sur colorants directs, sur rouge de paranitraniline cuivré pour l'article bistre, sur grenat de α-naphtylamine ;

Enlevage-réserve sur rouge de paranitraniline soubassé de noir d'aniline ;

Réserve sous noir d'amidodiphénylamine, sous bleu nitroso, sous noir d'aniline sur soie ;

Enlevage-réserve sur rouge de paranitraniline matté en noir d'aniline pour bistre (Art. Schmid) ;

Enlevage coloré à l'indigo ;

Enlevage bleu vif albumine au ferricyanure ferreux.

Enlevage blanc sur bistre azoïque. — Action de l'hydrosulfite-formaldéhyde. — Manuf. Em. Zundel. — Pli n° 1388 du 7 avril 1903.

Le fond bistre est constitué par le produit de la réaction du p.-nitrodiazobenzol sur la chrysoïdine. Cette couleur offre une résistance énergique aux agents réducteurs. Elle est parfaitement détruite par l'hydrosulfite-formaldéhyde avec un vaporisage de 2 à 4 minutes.

Les collaborateurs aux travaux déposés dans les trois plis indiqués ci dessus, de la Manuf. Em. Zundel, à Moscou, sont : MM. Schwartz, Baumann, Sunder et Thesmar.

Les trois plis de la maison Zundel et le pli Kurtz sont renvoyés à l'examen de M. Henri Schmid.

Albumine d'œuf. Succédané. — L'auteur propose la caséine ammoniacale. Il ignore que ce produit ne permet pas de fixer assez solidement les couleurs plastiques, et qu'à l'époque où on employait la caséine, on était obligé de la dissoudre dans l'eau de chaux pour la faire entrer dans une combinaison de stabilité suffisante vis-à-vis des bains de savon. — Dépôt aux archives.

Encyclopédie des industries tinctoriales, de M. Jules Garçon. — La Société industrielle vient de recevoir, à titre d'hommage, de M. Jules Garçon, les deux volumes du fascicule 31, et qui renferment le dépouillement complet de tous les travaux parus dans nos Bulletins concernant la teinture et l'impression.

Cet ouvrage, exécuté avec la méthode et la conscience dont l'auteur a fait preuve dans les précédentes livraisons de l'encyclopédie, trouvera dans notre bibliothèque une place toute désignée, et permettra à ceux qui auront à faire des recherches dans le Bulletin d'arriver souvent au but en se bornant à feuilleter deux volumes.

En raison des services rendus aux industries du blanchiment, de l'impression et de la teinture, par la publication des volumes parus de l'*Encyclopédie des industries tinctoriales*, le comité demande à la Société industrielle la nomination de M. Jules Garçon comme membre correspondant avec Bulletin.

Sur la proposition de M. Alb. Scheurer, MM Alfred Abt et Oscar-J. Alliston sont nommés membres du comité.

Rouge d'alizarine sur violet d'alizarine. — Le rapport de M. H. Schmid conclut au dépôt aux archives de ce pli, le procédé ne présentant aucun caractère de nouveauté. — Adopté.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-HUITIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVIIIe — Ire PARTIE

Livraison 746 FÉVRIER **Année 1904**

RADIOACTIVITÉ

L'étude sur la radioactivité que nous publions aujourd'hui et qui est rédigée avec la compétence et le détail que l'on rencontre toujours dans la littérature allemande mettra nos lecteurs au courant de ce qui a été fait jusqu'ici sur ce sujet.

Ils verront combien ont été heureusement inspirés les savants qui ont attribué à M. et à Mme Curie la moitié du prix Nobel pour la physique. M. H. Becquerel, membre de l'Institut, a bénéficié de l'autre moitié comme ayant poursuivi des recherches sur l'uranium qui se sont trouvées rentrer dans le cadre des propriétés optiques de ce corps extraordinaire qu'est le radium.

Cette rencontre fortuite des propriétés d'un ancien métal avec un corps aussi remarquable que le radium fut heureux pour l'Institut de France. Elle permit en effet aux savants étrangers d'accepter *cette fois* les propositions de l'Académie des Sciences qui pour la physique avait désigné aux membres du prix Nobel, M. H. Becquerel et M. et Mme Curie. En même temps elle est une réponse topique aux entrefilets jésuitiques que l'on faisait paraître dans une certaine presse politique d'après lesquels le prix Nobel pour la chimie avait été attribué à Fischer et non à M. Marcelin Berthelot parce que ce dernier était français. Curie, H. Becquerel sont des Français authentiques, aussi bien que Frédéric Passy et Sully Prudhomme. Evidemment avoir fait tout le tapage du cinquantenaire, s'être fait proposer pour le prix Nobel par l'Académie des Sciences et se voir préférer Fischer de vingt ans plus jeune, ce fut vexant pour M. Marcelin Berthelot qui avait si bien fait sa réclame, revoyant et amplifiant lui-même les articles de la presse politique, à la grande joie des interwievers dont la rédaction s'allongeait, sans qu'ils eussent à se creuser l'esprit. L'échec de M. Marcelin Berthelot avait du reste été prévu, malgré le battage du cinquantenaire, par les gens avisés de l'Académie des Sciences, mais ils n'avaient pas su résister aux sollicitations d'un collègue. Ils savaient fort bien que si Hofmann avait refusé d'écrire la biographie de M. Marcelin Berthelot, c'est qu'il lui était impossible de ne pas rencontrer des antériorités dans toutes ses publications et que les membres du prix Nobel feraient la même observation.

N'ayant pu réussir à faire avoir le prix Nobel pour la chimie à M. Marcelin Berthelot, comment les membres de l'Académie des Sciences ont-ils pu s'imaginer qu'ils seraient plus heureux avec M. Moissan ? Inutile d'insister au moment même où notre collaborateur Charles Combes vient de nous le montrer dans toute sa nudité. Avoir fait passer pour du diamant des impuretés de la fonte combinées avec du carbone, laissant un résidu de 16 $^0/_0$, c'était vraiment insuffisant pour obtenir le prix Nobel. Aussi on a pensé avec raison à Stockholm que si l'on avait préféré Fischer à M. Marcelin Berthelot on ne devait pas hésiter entre Arrhenius et M. Moissan. Ajoutons qu'en France, dans tous les laboratoires, cette décision a été accueillie avec une double satisfaction, celle de voir récompenser justement un illustre savant et échouer un charlatan. On nous écrivait en effet d'une faculté de province :

« Vous avez obtenu un riche succès avec le prix Nobel et il y a des gens qui doivent rager sérieusement mais qui ne l'ont pas volé. »

« Qui ne l'ont pas volé » en dit long sur ce que l'on pense en France de M. Moissan, le gratifié de la médaille Hofmann, et l'on fera bien à Berlin de ne plus recommencer si l'on ne veut pas que cette médaille soit bientôt aussi dépréciée que la médaille Berthelot.

Mais ce qui montre le succès de la campagne du *Moniteur Scientifique*, c'est que la presse politique, mieux renseignée, commence à apprécier à leur juste valeur les deux éclopés du prix Nobel.

Dans une de ses dernières réunions, l'Association des journalistes eut à distribuer une somme de 100 000 francs que M. Osiris, nouveau Bishofsheim, avait généreusement mise à sa disposition. Elle donna 60 000 francs à M. et à Mme Curie et 40 000 francs à M. Branly dont la découverte du tube à limaille de fer permit à la télégraphie sans fil de devenir une réalité.

Il y a six mois M. Moissan se serait certainement fait attribuer sur les 100 000 francs quelque chose par l'Association des journalistes. Il aurait fait coup double, obtenant en bloc la réclame et l'argent, ce qu'il appelle la chimie appliquée.

Aujourd'hui ses beaux jours sont passés et la presse politique, bien informée, met sa grande influence au service des véritables savants, et déjà l'on annonce que M. Curie aura enfin une chaire où il pourra continuer des recherches dont l'importance ressort des articles sur les matières radioactives qu'on va lire.

N. D. L. R.

Matières radioactives, atomes et électrons

Par le Dr **Paul Köthner**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, XV, 1153 et 1183)

Lorsqu'il y a deux ans nous avons écrit un compte rendu de ces étranges phénomènes des matières radioactives, cette question n'était qu'à l'état primordial de son développement. A ce moment la fantaisie la plus grande suffisait à peine à nous représenter d'une manière compréhensible (pour notre manière de voir scientifique habituelle) la nature spéciale des substances radioactives ; nous devions alors séparer chaque proposition par un gros point d'interrogation. Sur ces entrefaites nos connaissances sur la nature des rayons de Becquerel se sont étendues à la suite de nombreuses expériences ; physiciens et chimistes ont longuement travaillé d'un commun accord à la solution de cet intéressant problème.

Malgré ces efforts on n'est pas encore arrivé à trouver une théorie, qui soit généralement acceptée, sur la nature et la cause des rayons de Becquerel ; certes les faits obtenus se contredisent l'un l'autre encore quelquefois et ceci rend assez difficile une exposition d'ensemble des données obtenues par l'expérience. Celui qui n'a pas suivi la question dès le début sera peu satisfait quand il étudiera ce qui a été publié récemment sur ce sujet ; l'initié, lui-même, cherche en vain dans la confusion des faits rassemblés un point qui puisse lui permettre d'avoir une vue plus libre.

L'étude présente a été occasionnée présentement par le besoin de l'auteur de faire un tri dans les faits en s'efforçant de pousser ce travail aussi loin que le permettraient toutes les observations isolées, comprises sous une même manière de voir.

On a donc cherché à arracher les rayons de Becquerel à leur nature mystérieuse et à ramener leur nature et leur cause à des phénomènes connus. Enfin aussi pour rendre compréhensible le côté énigmatique, la manifestation d'une nouvelle matière et l'énergie indestructible qui s'en dégage, il était nécessaire d'envisager les recherches les plus récentes entreprises dans des domaines voisins, avant tout d'examiner les derniers travaux relatifs aux rayons cathodiques et aux rayons de Röntgen, aux phénomènes de la phosphorescence ainsi qu'à la théorie des ions et des électrons.

Ce travail ne présente de nouveauté que dans la mise en valeur des données expérimentales, obtenues dans diverses régions du domaine de la question, afin d'arriver à en tirer une vue d'ensemble.

Particulièrement intéressante est la solution des problèmes, car chaque travail concernant les matières radioactives que l'on examine fournit une constatation nouvelle de la contradiction, déjà signalée auparavant, entre la loi de la conservation de l'énergie et l'hypothèse atomique.

Cette manière de voir opposée aux principes fondamentaux de notre science, à laquelle aucun expérimentateur ne peut rester indifférent, exige que l'on entreprenne une série de recherches pour confirmer le principe de la conservation de l'énergie et l'hypothèse atomique.

Généralités sur les rayons de Becquerel

Un certain nombre de minéraux possèdent la propriété d'émettre des *rayons de Becquerel*. Les rayons de Becquerel ne sont pas perceptibles à nos organes visuels mais un phénomème qui en découle réagit sur la membrane réticulaire de l'œil. Les substances radio-actives, comme l'on nomme les corps qui émettent des rayons de Becquerel, possèdent un fort pouvoir éclairant qui se manifeste particulièrement dans l'obscurité ; elles sont phosphorescentes. Leur pouvoir éclai-

rant est extraordinairement grand ; Giesel ([1]) cite qu'une préparation de ce genre, lourde de 0,3 gr. seulement, donnait en plein jour. (tenue dans le creux de la main) une lumière bleue. Dans la lumière phosphorescente émanée de cette matière on pouvait lire, dans l'obscurité. l'heure à 20 centimètres et reconnaître une feuille de papier blanc à 1 mètre. Ces substances manifestent encore leur action à travers une capsule de plomb ; approche-t-on de l'œil la préparation enfermée en se plaçant dans l'obscurité, alors les paupières et l'humeur vitrée de l'œil sont impressionnées par une vive phosphorescence. L'action lumineuse donne la même impression qu'un coup sur l'œil ; sur le côté, près des tempes, l'action est la même ([2]).

La phosphorescence n'est pas une caractéristique des substances radioactives, car nous connaissons depuis des siècles des minéraux naturellement et artificiellement lumineux ; ce qu'il y a de frappant seulement c'est la forte intensité de leur phosphorescence. Ce phénomène appartient si peu à la nature des rayons de Becquerel proprement dits qu'il ne se manifeste toujours avec une puissance particulière que si des rayons de Becquerel se trouvent à l'état de développement.

Il y a un autre sens sur lequel ces rayons invisibles peuvent agir très énergiquement, c'est le toucher. Il suffit de porter, dans la poche d'un vêtement, un fragment d'une substance radioactive, enfermé dans un tube de verre scellé à ses deux extrémités, pour provoquer une plaie douloureuse suppurante à l'endroit correspondant au contact avec la peau. Becquerel ([3]) a fait savoir qu'une semblable blessure, qu'il avait, mit sept semaines à se cicatriser ; Giesel ([4]) signale de semblables inflammations, la croissance des cheveux arrêtée pour toujours ainsi que la destruction de la chlorophylle des plantes. Les rayons exercent donc à travers le verre une action irritante sur les tissus de l'organisme ; l'inflammation des mains n'est pas rare chez ceux qui travaillent avec ces corps radioactifs, quoique tous les corps de ce genre soient inoffensifs chimiquement, car ils ne possèdent de propriétés ni corrosives ni acides.

Ce phénomène remarquable ne caractérise pas les rayons de Becquerel car l'on a pu provoquer des actions semblables, sans être aussi violentes, avec les rayons de Röntgen ; ceux-ci sont employés avec succès comme moyen épilatoire.

Pour reconnaître la nature des rayons de Becquerel, les manifestations directes sur les sens ne suffisent pas ; leur essence propre agit sur la plaque photographique et sur l'électroscope. Ces deux moyens d'action du physicien devaient conduire à leur découverte.

Les deux physiciens français M. et Mme Curie ([5]) qui se distinguèrent par le premier travail suivi de succès après la découverte de Becquerel, signalèrent cette expérience fondamentale : vient-on à placer un cristal d'une substance radioactive sur une plaque au gélatino-bromure d'argent, empaquetée suffisamment dans du papier noir pour que le soleil ne donne aucune impression sur elle au bout d'un jour, on voit que — suivant la nature de la substance expérimentée — après un certain nombre de secondes, minutes ou heures au développement la silhouette du cristal apparaît en noir sur la plaque. Cette impression sur la plaque photographique ne provient pas de l'influence d'une source de lumière naturelle ou artificielle, car on obtient dans l'obscurité la même intensité. Les rayons de Becquerel agissent donc comme la lumière ordinaire sur les couches impressionnables, au contraire de celle-ci ils traversent le papier noir ; la tôle d'aluminium et de cuivre, les solutions métalliques, la paraffine et le soufre sont sans action sur eux.

L'action qu'exercent les rayons de Becquerel sur l'électroscope n'est pas de moindre importance pour leur connaissance, action que Becquerel lui-même avait tout d'abord observée : approche-t-on un électroscope chargé, dans lequel on a pratiqué une fenêtre en aluminium, d'un corps radio-actif, on remarque une décharge plus ou moins rapide de l'électroscope, reconnaissable au rapprochement des feuilles d'or qui tombent ; une disposition convenable de l'expérience rend possible une détermination quantitative de l'intensité du rayonnement. La fenêtre d'aluminium est superflue quand on place la substance sur une plaque métallique, chargée et reliée avec les feuilles d'or, et qu'au-dessus à courte distance on vient à placer une deuxième plaque en relation avec la terre. Comme deuxième propriété essentielle des rayons de Becquerel nous avons leur aptitude à rendre les gaz conducteurs pour l'électricité, ou ce qui revient au même, à décharger les corps électrisés.

Maintenant que nous connaissons les deux propriétés fondamentales des rayons de Becquerel : elles suffisent complètement pour démontrer leur existence. Qu'est-ce qui nous incite maintenant à nous occuper de la matière radioactive ? Ce ne sont pas les faits mentionnés plus haut, car ils ne nous disent rien d'autre que : un certain nombre de substances émettent des radiations d'une espèce inconnue jusqu'ici. On n'en savait pas plus à l'époque ou Becquerel signala pour la première fois ces rayons, ce qui avait un certain intérêt. Deux ans après M. et Mme Curie

(1) *Wiedemann's Annalen der Physik*, **1899**, LXIX, 91.
(2) Miethe. — *Prometheus*, **1899**, 552.
(3) *C. R.*, **1901**, CXXXII, 1289.
(4) *Ber. d. d. chem. ges.*, **1900**, XXXIII, 3569.
(5) *C. R.*, **1898**, CXXVIII, 1101.

apportent les résultats de leurs découvertes, ce qui excite une vive curiosité. Les corps qui émettent ces radiations ont montré pendant le temps qui s'est écoulé une propriété complètement inattendue : ils n'ont manifesté aucun affaiblissement de leur rayonnement quoi qu'on les ait abandonnés sans les observer dans l'obscurité, au bout de deux ans ils n'avaient pas laissé voir de diminution de leur intensité et à l'heure actuelle *ils rayonnent encore*. Voilà la raison pour laquelle on a nommé ces corps radioactifs ; ils sont actifs au point de vue du rayonnement et rayonnent par eux-mêmes.

Ce fait est si fortement en opposition avec tous les phénomènes connus que l'on s'est attaqué au travail avec une fièvre acharnée afin de résoudre l'énigme. Physiciens et chimistes se sont adonné à cette tâche depuis des années déjà. Par des recherches infatigables sur la cause de la permanence du rayonnement on a mis au jour une quantité de faits matériels, ce qui a permis avant tout d'étendre considérablement nos connaissances sur la nature de ces rayons.

Nature des rayons de Becquerel

Notre premier devoir doit-être, avec l'aide de ces données expérimentales, d'approfondir la nature des rayons de Becquerel et d'après les analogies physiques connues de chercher ce que l'on peut rapprocher des nouveaux rayons.

Rayons de Röntgen et rayons de Becquerel. — Déjà peu de temps après la découverte des rayons de Becquerel on avait rappelé que la faculté de traverser les corps opaques et d'impressionner les plaques photographiques appartenait également aux rayons de Röntgen ; plus tard on vit que les deux sortes de rayons rendaient l'air et les autres gaz conducteurs de l'électricité. Mainte autre propriété commune conduisit à conclure que l'on avait affaire aux rayons de Röntgen. Sans doute on eut dans l'idée dès le début que les rayons de Becquerel avaient une parenté étroite avec les rayons de Röntgen et les rayons cathodiques.

On vit alors que les données expérimentales concernant les rayons de Becquerel ne se séparent plus de celles qui ont trait aux rayons de Röntgen et radiations analogues ; ces deux champs d'expérience se sont montrés dans ces derniers temps comme ayant des rapports communs. Dès que nous voulons alors donner une image claire de ce que sont les rayons de Becquerel, nous devons porter notre attention également sur les rayons de Röntgen.

Les rayons de Röntgen ou rayons X prennent naissance dans un tube de Geissler (où l'on a fait le vide à $\frac{1}{1\,000\,000}$ de millimètre) alimenté par des courants alternatifs de haut voltage et de forte fréquence. Ils doivent leur production au rayonnement émis par la cathode ; ils traversent les parois du verre des tubes et manifestent, en traversant l'air, leurs actions caractéristiques. Viennent-ils à rencontrer des substances comme le platino-cyanure de baryum, le sulfure de strontium, etc., ils en dégagent une lumière phosphorescente. Les rayons de Becquerel produisent le même phénomène. Les corps opaques qui sont sur leur chemin ne présentent aucun obstacle aux rayons de Röntgen. Le pouvoir de pénétration de ces rayons est très différent suivant les corps ; il est à remarquer qu'avec une intensité suffisante les rayons X peuvent traverser les métaux qu'on leur oppose. Afin de rendre manifeste cette pénétration des rayons X on a placé sur le chemin des rayons, vers l'obstacle et derrière lui, un écran de platino-cyanure de baryum. On peut remplacer avantageusement l'écran par une glace photographique (pour avoir une preuve matérielle) que l'on protège de la lumière fluorescente du tube de Röntgen par une enveloppe de papier noir. Cette manière d'opérer est en outre plus avantageuse car l'on sait d'après les mesures de Rutherford et de Clung (1) que 4, 4 % seulement de l'énergie rayonnante des rayons X est transformée en lumière véritable par l'écran. Les rayons X aussi bien que les rayons de Becquerel de faible intensité ne sont manifestables que par voie photographique.

En ce qui concerne la pénétrabilité des métaux pour les rayons de Röntgen, Benoist (2) a trouvé une loi d'un intérêt remarquable ; il a établi que les rayons X traversent d'autant plus difficilement les métaux que leur poids atomique est plus élevé, de telle sorte que l'on est en état de déterminer le poids atomique d'un métal d'après sa perméabilité pour les rayons X. Le même expérimentateur a trouvé aussi rapidement que l'on peut observer de très différentes sortes de rayons X si l'on varie les conditions de l'expérience et que l'on peut les comparer avec les radiations colorées de la lumière ordinaire (3). Comme la lumière blanche, par passage à travers un prisme de verre, est séparée en ses composants, c'est-à-dire en radiations de coloration et de longueur d'onde déterminées, on peut de même décomposer la lumière invisible de Röntgen en ses composants, par une variation appropriée dans la décharge, que l'on peut reconnaître par

(1) *Proceedings*, **1900**, LXVII, 245.
(2) *C. R.*, **1901**, 25 mars.
(3) *C. R.*, **1902**, CXXXIV, 225.

leur différent pouvoir de pénétration à l'aide d'un radio-chromomètre. Cet appareil se compose d'un plateau formé de 12 feuilles d'aluminium d'épaisseurs différentes (1 à 12 millimètres) qui entourent une feuille d'argent de 0,11 millim. d'épaisseur, servant de terme de comparaison (1).

Les deux propriétés capitales des rayons de Becquerel ainsi que leurs actions fluorescentes ont été retrouvées aussi dans les rayons de Röntgen ; nous pouvons aussi, dans la décomposition des radiations dont nous venons de parler plus haut, reconnaître une analogie avec les rayons de Becquerel, car ce genre de radiation est très différent avec les corps radioactifs de sorte que l'on pourrait s'attendre aux couleurs X de Benoit.

Le physicien connaît maintenant une série de caractères importants qui peuvent servir à dévoiler la nature de ces nouvelles radiations. La lumière ordinaire, comme on le sait, se progage par vibrations transversales en ligne droite dans tous les sens ; à travers la tourmaline ses vibrations sont ramenées dans un plan : *la lumière est polarisée;* les corps sur lesquels agit un faisceau lumineux renvoyent la lumière partiellement ou totalement par réflexion. A travers une fente étroite on a les phénomènes de diffraction, alors que lorsque la lumière traverse un milieu de plus ou moins grande épaisseur comme l'air, les rayons ont leur direction de propagation déviée : on observe alors la réfraction.

Ces phénomènes caractéristiques pour la lumière ordinaire ne pourraient qu'en partie se retrouver avec les rayons de Röntgen et de Becquerel, qui, à ce point de vue aussi, présentent des différences. Les rayons de Röntgen se propagent comme la lumière, en ligne droite, et se comportent comme la lumière dans les milieux opaques : ils sont dispersés. Afin de remédier à l'affaiblissement des radiations on donne à la cathode des tubes de Röntgen la forme d'un miroir creux et, au foyer de ce miroir on place à 45° sur l'axe une feuille de platine ; de ce point, de l'anticathode, où les rayons cathodiques se réunissent, les rayons de Röntgen se dégagent et vont donner maintenant des images vigoureuses sans demi-teintes. On a fait une observation semblable avec les rayons de Becquerel : les images sont mal profilées, par exemple les os de la main ne sont visibles, on ne peut reconnaître que des variations d'épaisseur (2), analogues à ce que l'on obtient avec les rayons X provenant directement de la cathode.

Tandis que les rayons de Röntgen sont polarisables, les rayons de Becquerel ne le sont pas au contraire et là nous voyons déjà une très importante différence entre ces deux genres de radiations, car la faculté de se polariser indique la présence de vibrations transversales, analogues aux ondes lumineuses, avec lesquelles les rayons de Becquerel ne présentent pas d'analogie. En allant plus loin les phénomènes de diffraction peuvent être observés avec les rayons de Röntgen alors que l'on ne remarque rien de semblable avec les nouveaux rayons.

La réflexion et la réfraction n'appartiennent pas aux rayons de Röntgen ; si ces deux phénomènes manquent complètement aux rayons de Becquerel c'est un point encore douteux. Les expériences antérieures tendent à leur accorder cette analogie avec les rayons X. Tommasina (3) a pourtant constaté nettement une action réfléchissante de la part du chlorure de radium, un corps fort actif ; il posait la préparation radioactive au foyer d'un miroir parabolique ce qui amenait la décharge d'un électroscope à feuille d'or deux fois plus vite que sans le miroir. Giesel (4) signale aussi que les rayons du radium peuvent se réfléchir.

Une différence bien tranchée entre les rayons X et les rayons de Becquerel se manifeste par leur action sur le sélénium. Cet élément chimique possède une propriété devenue capable d'utilisation pour la télégraphie optique, il conduit l'électricité à la lumière mieux que dans l'obscurité, de sorte qu'un échange rythmé d'éclairements et d'éclipses correspond à un échange de variations de la résistance d'un fragment de sélénium, ce qui peut être utilisé pour une correspondance à distance. Une colonne de sélénium qui dans l'obscurité a une résistance de 30 100 ohms prend à la lumière d'une lampe à incandescence une conductibilité double et sa résistance a été trouvée de 15 000 ohms, d'après Bloch (5). Les rayons de Röntgen exercent une action puissante semblable, mais l'influence des rayons de Becquerel, est de beaucoup plus faible ; à 1 millim. de distance cette préparation ne donne une diminution de résistance que de 800 ohms, changement de l'ordre de celui que produit un jour diffus très faible sur la cellule de sélénium.

Comme caractère général spécial aux rayons de Röntgen et de Becquerel citons d'abord l'action ionisante sur l'air et les autres gaz. A ce sujet on a fait beaucoup d'observations nouvelles que nous devons, dans l'état de nos connaissances actuelles, compléter.

L'ionisation d'un gaz par suite donne un moyen de mesure ; on détermine la force de décharge

(1) La découverte de Benoist est d'ailleurs sans aucune valeur pratique, car on est maintenant en état de choisir les rayons appropriés à un but déterminé. Ainsi les rayons X en faible nombre laissent voir les détails des vaisseaux sanguins tandis que lorsqu'ils sont intenses ils traversent les os.

(2) Giesel. — *Ueber radioactive Substanzen*, 15, Stuttgard **1902**, Enke.

(3) *C. R.*, **1901**, CXXXIII, 1299.

(4) *Loc. cit.*

(5) *C. R.*, **1901**, CXXXII, 914.

des rayons sur un électroscope chargé, par exemple un électroscope à cadrans, ou directement la puissance du courant que les rayons produisent par la séparation des molécules gazeuses en ions positifs et négatifs. Des mesures directes de conductibilité de Rutherford et Clung (1) il suit que l'énergie des radiations de Röntgen atteint 19,5 cal par seconde, c'est-à-dire 560 fois autant que l'énergie du rayonnement solaire à la surface terrestre par centimètre carré ; pour l'énergie des rayons de Becquerel d'un sel de radium très actif on a obtenu par gramme une valeur minima de 3 000 calories par an. Ce nombre est encore à augmenter de quelques zéros quand il s'agit de représenter l'énergie de certaines radiations, comme celles de l'élément radioactif le Polonium que tout récemment Marckwald (2) a précipité électrolytiquement. Cette matière possède un pouvoir ionisant tel que déjà à 1 décimètre les feuilles d'un électroscope chargé tombent toutes deux et qu'un bâton de gutta-percha, fortement frotté avec une queue de renard, se décharge totalement quand il arrive à son voisinage.

Une conséquence facile à comprendre de cette influence si active sur la conductibilité des gaz est l'augmentation de la luminescence des gaz sous l'influence des rayons de Röntgen et de Becquerel. Chaque gaz, dont on diminue la pression progressivement avec la pompe à vide, commence à devenir lumineux à une pression déterminée quand il est soumis à des décharges électriques dans un tube de Geissler. Cette pression limite pour l'éclairement se trouve relevée quand les tubes de Geissler sont traversés par des rayons X ou des rayons de Becquerel (3).

La conductibilité électrique de tous les corps ainsi que celle des gaz dépend de leur nature chimique et de leur état physique ; un gaz déterminé possèdera sous la même pression et à la même température une conductibilité invariable. On obtient de tout autres résultats quand on détermine ces constantes physiques pour les gaz qui sont exposés aux rayons de Röntgen et de Becquerel. L'augmentation de la conductibilité dépend de circonstances dont les causes occasionnelles ont été éclaircies au commencement de l'année écoulée par une série de travaux de grande valeur.

Tout d'abord il a été établi par de nombreux expérimentateurs (4) que la conductibilité des gaz, soumis à l'influence des rayons Becquerel aussi bien que des rayons Röntgen ou des rayons cathodiques, *était indépendante de la température*, tandis que, dans les circonstances habituelles, la température est un facteur important pour la détermination de la conductibilité. Les substances radioactives développent encore leur action ionisante à la température d'ébullition de l'air liquide, à — 193°, tout comme à la température ordinaire.

Mac Lennan (5) a trouvé enfin en 1901 que « *l'absorption d'une certaine énergie rayonnante est toujours accompagnée de la production d'une certaine quantité correspondante d'énergie potentielle sous forme d'ions* ». De cela découle qu'il y a un coefficient d'ionisation : la conductibilité d'un gaz est complètement déterminée si l'on connaît son coefficient d'absorption. Cette loi, démontrée pour les rayons cathodiques, conserve toute sa valeur aussi pour les rayons de Röntgen et de Becquerel.

Plus tard Mac Lennan (6) a pu vérifier en général une loi, déjà énoncée en 1895 par Lenard (7), qui doit attirer au plus haut point l'intérêt, parce qu'elle nous permet de jeter un coup d'œil sur la manière dont agit la *matière radioactive*. Mac Lennan l'énonce ainsi (8) : *Quand des rayons cathodiques d'une intensité déterminée traversent un gaz, la quantité d'ions mis en liberté par seconde dans 1 centimètre cube, dépend seulement de la densité du gaz* ; *elle est sans relation avec sa composition chimique.* Ainsi la conductibilité de l'air sous 53^{mm} de pression est la même que celle de l'hydrogène sous la pression atmosphérique, parce que les deux gaz possèdent la même densité dans ces conditions (9). La loi s'applique aussi aux rayons de Röntgen, mais pas relativement à tous les gaz ; tandis que l'air, l'oxygène, l'azote, le gaz carbonique, l'hydrogène, l'oxyde nitreux se comportent de même avec les rayons Röntgen et ceux qui émanent de la cathode, les autres gaz, qui contiennent du soufre ou des halogènes, se conduisent irrégulièrement en ne montrant pas une conductibilité constante.

Pour les rayons de Becquerel on ne constate pas sensiblement de différence avec la loi, car ils laissent se manifester des conductibilités qui sont, pour tous les gaz, sensiblement relatives à la densité. Nous voyons pour la première fois une manière de se comporter analogue jusque dans les détails entre les rayons de Becquerel et les rayons cathodiques.

---

(1) *Proceedings*, **1900**, LXVII, 245.
(2) *Ber. deutsch. chem. Ges.*, **1902**, XXXV, 2285.
(3) De Hemptinne. — *C. R.*, **1901**, CXXXIII, 934 ; **1902**, CXXXV, 428.
(4) Becquerel. — *C. R.*, **1901**, CXXXIII, 199, et Curie, **1902**, CXXXIV, 420.
(5) *Zeits. f. phys. Ch.*, **1901**, XXXVII, 538.
(6) Rutherford. — *Phil. Mag.*, Avril **1897**, 254.
(7) *Wiedemann's Annalen*, **1895**, LVI, 255.
(8) *Loc. cit.*, 538.
(9) Les résultats discordants obtenus par quelques expérimentateurs doivent être attribués, d'après Mac Lennan, à des erreurs d'observation. Voir Curie, *C. R.*, **1902**, CXXXIV, 420.

Jusqu'ici nous nous sommes intéressés principalement aux relations que l'on observe entre les rayons de Becquerel et les rayons de Röntgen. Quelques propriétés comme : l'action sur la plaque photographique, l'ionisation des gaz, la fluorescence, l'augmentation de la luminescence des gaz, la concordance avec la loi de Lenard et le manque de réfraction parlent en faveur d'une parenté entre les rayons de Becquerel et ceux de Röntgen.

D'un autre côté nous avons appris à faire des remarques qui montrent une différence dans la manière d'être de ces deux radiations.

Les rayons de Röntgen montrent la polarisation et augmentent la conductibilité du sélénium d'une manière notable, propriétés qui ne se retrouvent pas dans les rayons de Becquerel.

Par contre les rayons de Becquerel possèdent des propriétés qui manquent aux précédents ; ils peuvent être réfléchis et ils suivent à peu près la loi d'absorption de Lenard, tandis que les rayons X ne la suivaient que partiellement.

Elster et Geitel (1), en 1899, qui caractérisèrent les rayons de Becquerel comme des rayons de Röntgen de moindre intensité, reconnaissent aujourd'hui que cette assimilation n'explique pas suffisamment la nature du rayonnement.

Rayons cathodiques et rayons de Becquerel. — Il y a beaucoup de vraisemblance pour que l'opinion émise récemment, que les rayons de Becquerel pourraient peut-être être identifiés avec les rayons cathodiques, soit vérifiée. En fait si l'on adopte cette manière de voir, on arrive à une compréhension meilleure de leur véritable nature.

Ainsi toutes les propriétés déjà mentionnées, par lesquelles se différencient les rayons X et les rayons de Becquerel, sont communes aux rayons de Becquerel et aux rayons cathodiques. D'ailleurs les deux rayons ont tous deux une propriété très caractéristique pour les rayons cathodiques : ils sont déviés de leur propagation en ligne droite dans un champ magnétique, remarque faite en même temps en 1899, et par Becquerel (2) et par Giesel (3).

Si l'on ne connaissait pas d'autre point de ressemblance que ce seul fait, par cela seul l'existence des rayons cathodiques serait à considérer comme prouvée dans les rayons de Becquerel. L'explication de presque toutes les particularités des rayons de Becquerel pourrait être tirée de la nature des rayons cathodiques, une fois les phénomènes de la lumière cathodique éclaircis complètement, comme cela est arrivé l'an dernier.

Ces nouvelles conquêtes attireront notre attention d'autant plus que nous arrivons dans la discussion à la première partie de notre tâche : *Explication de la nature des rayons de Becquerel.*

En même temps nous acquérerons par cela des notions indispensables pour comprendre un des phénomènes les plus remarquables, relatifs à la matière radioactive : le transport de son pouvoir émissif sur des corps complètement indifférents.

La théorie des Electrons. — Crookes (4) appelait *matière radiante* la matière dans cet état de dilution extrême qui permettait la formation des rayons cathodiques sous l'action de rapides décharges électriques.

Nous appellerons *matières radioactives* les substances qui, sans apport d'énergie volontaire, envoient par elles-mêmes des radiations, les rayons de Becquerel.

Au sens scientifique du mot, parler de rayons lumineux est incorrect ; en Physique, depuis l'adoption de la théorie des ondulations d'Huyghens et de Young, il n'y a plus que des ondes lumineuses. Quand donc Crookes appelle la lumière cathodique une radiation, on reconnaît au choix du nom que la nature des rayons cathodiques ne peut être comprise en se plaçant au point de vue de la théorie des ondes. Après toutes les découvertes effectuées jusqu'ici, ces rayons n'ont rien de commun avec des ondes lumineuses.

Crookes étudia leur manière de se comporter dans un champ magnétique [comparable aux particules mobiles d'un champ magnétique (Plucker)], l'action de la chaleur, et avant tout les actions purement mécaniques (par exemple la déviation et la répulsion d'un disque placé sur une baguette de verre dans la direction du rayon) et supposa que *ces rayons se composaient de molécules gazeuses qui, chargées négativement à la cathode, étaient chassées comme dans une danse électrique et projetées dans l'intérieur du tube.*

Sous cette forme l'hypothèse de Crookes n'était pas soutenable ; l'étude entreprise par une série de chercheurs (5) avait déjà montré que l'on avait seulement besoin d'une petite modification de cette hypothèse pour expliquer les faits observés sans objections. Ce ne sont pas les molécules de gaz qui sont projetées dans l'espace de la cathode, avec une charge négative, avec une vitesse considérable d'environ 150 000 kilomètres à la seconde (6), mais des particules 1 à 2 000 fois plus petites, comme on l'a observé dans le phénomène de Zeemann, les électrons.

(1) *Wiedemann's Annalen*, **1899**, LXIX, 83.
(2) *C. R.*, **1899**, CXXIX, 912. — (3) *Wiedemann's Annalen*, **1899**, LXIX, 834.
(4) Crookes. — *Strahlende Materie oder der vierte Aggregatzustand* (*Matière radiante ou le quatrième état de la matière*), Leipzig, **1882**.
(5) Wiechert. — W. Kaufmann, Aschkinass, J. J. Thomson, Lenard, Mac Lennan, etc.
(6) J. J. Thomson. — *Philosophical Magazine*, octobre **1897**, 305.

Qui ne reporterait pas ses souvenirs à ce propos, à l'ancienne théorie de l'émission de Newton, depuis longtemps délaissée, d'après laquelle *chaque corps éclairant envoie dans l'espace continuellement des particules de matière impondérable qu'il émet en ligne droite avec une vitesse considérable* (1). En fait c'est la théorie de l'émission de Newton que sans doute le problème du rayonnement cathodique résout.

Chaque particule de matière impondérable est un électron, qui n'est pas pesable, mais qui est pourtant mesurable avec une grande précision par les méthodes que possèdent la physique. Sa grandeur est le 1/2000 d'un atome d'hydrogène.

W. Kaufmann en 1901 (2) a fait une comparaison qui nous donnera une représentation de la petitesse extraordinaire des électrons, de ces particules plus petites que toutes les particules de notre monde visible : *la grandeur d'un électron peut être comparée à celle d'un bacille par rapport au globe terrestre*. Kaufmann a développé dans son travail une image précise du rôle important que les électrons jouent partout dans les agrégats, optiquement et électriquement. Les importantes conclusions, auxquelles il arrive, seront prises plus loin en considération.

Théorie des électrons et rayons de Becquerel. — Pendant que l'existence des électrons peut être manifestée par des moyens optiques, ceux-ci prennent à propos des rayons cathodiques une forme palpable. Ils sont liés encore ici à des phénomènes électriques, dépendent de notre art expérimental, donc sont en quelque sorte un produit artificiel. Mais l'atout le plus élevé que les partisans de la théorie des électrons ont à jouer, est la preuve de leur existence indépendante dans la nature. Et l'étude de la matière radioactive a apporté cette preuve.

Ici nous avons devant nous des corps véritables qui, sans notre entremise, projettent continuellement des électrons dans l'espace, avec une vitesse qui se rapproche de celle de la lumière. La teneur en énergie de ces substances est d'après cela notablement plus grande que celle que nous pouvons obtenir artificiellement par des forces électriques.

Il est maintenant décisif pour notre examen de la nature des rayons de Becquerel que cette grande vitesse de l'émanation (c'est ainsi que nous appellerons le rayonnement d'après la proposition de Rutherford (3)) ait été constatée vraiment pour les rayons de Becquerel. Nous en sommes redevables à Dorn (4) et à Becquerel (5).

On a donc apporté la preuve que le rayonnement de Röntgen peut être seulement d'une importance relative dans l'émanation des substances radioactives. La vitesse des rayons de Röntgen est de près d'un million de fois moins élevée que celle des rayons cathodiques. Rutherford (6) l'a évaluée à $1^{cm},6$ par seconde, alors que celle des rayons cathodiques a été donnée par J. J. Thomson (7) comme étant de 10^{10} centimètres par seconde.

Interprétation des rayons de Becquerel comme rayons cathodiques. — Les faits justifient de chercher à expliquer tous les phénomènes des rayons de Becquerel par l'action des rayons cathodiques.

En effet nous venons d'apprendre qu'une des propriétés des plus importantes de nos rayons était leur action ionisante et que cette même propriété se retrouvait dans les rayons cathodiques. Mais cette ionisation des gaz par les rayons cathodiques est, d'après les recherches de Mac-Lennan (8), 300 fois plus forte que celle produite par les rayons X aussi nous ne pourrons pas avoir en doute que la décharge énergique d'un électroscope par les corps radioactifs ne puisse pas être attribuée aux rayons de Röntgen. Mac-Lennan a prouvé expérimentalement que l'augmentation de la conductibilité ne provient pas des rayons de Röntgen dès qu'il y a des rayons cathodiques en présence. Dans notre cas elle pourrait provenir tout au plus de rayons agissant beaucoup plus énergiquement, possibilité à laquelle nous pourrons donner de la vraisemblance un peu plus loin.

De même que le pouvoir ionisant d'autres propriétés des rayons de Becquerel se retrouvent aussi bien dans les rayons de Röntgen comme dans les rayons cathodiques, par exemple *l'indépendance de l'effet ionisant* en présence de la température et *l'action sur la luminescence des gaz*, la similitude des deux genres de radiations vis-à-vis de la loi d'absorption de Lenard, le manque de polarisation et les phénomènes de diffraction ; éventuellement on pourrait considérer comme une propriété commune la déviation caractéristique des rayons sous l'influence de l'électricité (9) et du magnétisme. De même les colorations particulières que prend le verre, qui est resté quelque temps en contact avec une préparation radio-active, et celles que subissent le sel

(1) Ganot. — *Physique*, **1858**.
(2) *Die Entwicklung des Elektronenbegriffs* (*Le développement de l'idée des Electrons, Naturw. Rundschau*), **1901**, 557, 569.
(3) *Phil. Magazine* (5), XLIX, 161, **1900**.
(4) *Abhandlungen der Naturforscher Gesellschaft*, Halle, **1900**, 22.
(5) *C. R.*, **1899**, CXXIX, 997.
(6) *Phil. Mag*, novembre **1897**, 436.
(7) *Loc. cit.* — (8) *Loc. cit.*
(9) Dorn. — *Beiblatt zu Wiedemann's Annalen*, **1900**, XXIV, 519.

gemme, le bromure de potassium et le spath-fluor (1) sont des phénomènes appartenant aussi bien aux rayons cathodiques qu'aux rayons de Becquerel (2).

Mais sans aller plus loin, l'action des rayons de Becquerel sur la plaque photographique ne paraît pas attribuable aux rayons cathodiques. Aussi pour avoir une explication à ce sujet devons-nous nous reporter aux actions secondaires des rayons cathodiques.

Lorsque les électrons chargés négativement, qui sont projetés par la cathode perpendiculairement à son plan, rebondissent sur la face opposée du tube de verre, une partie de leur énergie motrice est transformée en chaleur, une autre se change en lumière ultra-violette et laisse une tache fluorescente claire à la place frappée du tube, tandis que le reste de cette énergie participe aux phénomènes comme rayons de Röntgen. D'après la théorie généralement adoptée maintenant, nous considérons les rayons X comme des ondes électro-magnétiques, qui peuvent se former partout, où des particules chargées d'électricité sont arrêtées soudainement. Maintenant on peut se demander également si les rayons X se produisent d'abord au contact sur la paroi du verre, ou bien s'ils sont formés déjà à l'intérieur des tubes à l'anti-cathode ; ces ondes électromagnétiques traversent le verre, se propagent dans l'air et manifestent leur action sur la plaque photographique.

Le fait que les rayons cathodiques peuvent être transformés en rayons de Röntgen par le choc sur des corps solides, nous donne à penser que l'impression de la plaque photographique par les rayons de Becquerel n'est qu'un phénomène secondaire qui a sa place dans les rayons cathodiques. Il semble donc que nous pourrions aussi, pour expliquer l'effet photographique produit par les rayons de Becquerel, nous passer complètement de la présence des rayons X.

Peut-être n'avons-nous pas besoin de mettre en avant, à propos de l'impression de la plaque au bromure d'argent, la formation secondaire de rayons X. On pourrait, par exemple, attribuer cette action à la lumière ultra-violette qui peut prendre naissance éventuellement, comme on l'a cité, quand des rayons cathodiques trouvent un obstacle sur leur chemin. Cette manière de voir a été exprimée déjà en 1880 par Goldsteiu (3), G. C. Schmidt (4) est arrivé récemment à un tout autre résultat, dans ses recherches sur les actions chimiques des rayons cathodiques. Il les fit agir sur une couche de chlorure ferrique, de chlorures mercureux et mercurique, de combinaisons des métaux alcalins avec les halogènes, dont une moitié était recouverte de fluorine incolore ; ce minéral possède la propriété de se laisser traverser par les courtes ondes de la lumière ultra-violette, tandis qu'il arrête même les émanations cathodiques, même les électrons. Cette expérience conduisit à ce résultat remarquable, que la moitié de la couche de chlorure d'argent recouverte par la fluorine restait inaltérée, alors que les molécules de sel directement touchées par les rayons étaient réduites. Ceci prouve jusqu'à l'évidence que ce n'est pas la lumière ultra-violette qui produit la décomposition, mais bien les électrons envoyés par la cathode. De cette explication que donne G. C. Schmidt (5) de la marche de la réduction, il découle qu'il ne croit pas à la formation des rayons de Röntgen ; d'après sa manière de voir, cette réaction chimique est dépendante directement de la grande vitesse et de la charge négative des rayons cathodiques.

C'est donc un exemple d'une action chimique directe des rayons cathodiques sans intervention des ondes de Röntgen. Mais comme le noircissement de la plaque au bromure d'argent n'est aussi rien d'autre qu'une réduction chimique, nous pouvons formuler cette conclusion : *comme toutes les propriétés énoncées comme appartenant aux rayons de Becquerel, leur action photographique peut s'expliquer par une action directe des rayons cathodiques.*

Preuve de l'existence de rayons non cathodiques. — La prochaine question que nous avons à nous poser sera : le rayonnement des corps radioactifs se compose-t-il exclusivement des rayons cathodiques ? la présence de rayons de Röntgen n'accélère-t-elle pas nécessairement leur mode d'action ?

Sur cette question l'expérience a déjà décidé. La preuve de l'existence de rayons de Röntgen à côté des rayons cathodiques s'obtient de diverses manières, par exemple quand on laisse agir l'émanation des substances sur une plaque photographique à travers une petite ouverture, dans un champ magnétique dans le vide placé dans la direction des rayons (Dorn). Avec un dispositif approprié, après le développement de la plaque, on verra que les rayons de Röntgen ont marqué leur influence par des traits droits et les rayons cathodiques par des traits arqués (6). En plaçant

(1) Giesel. — *Loc. cit.*, 17.

(2) Ces colorations sont attribuables probablement à la mise en liberté de métal ; Giesel. — *Ber. d. d. Ges.*, **1897**, XXX, 156.

(3) *Annalen der Physik*, **1880**, XI, 832.

(4) *Id.*, **1902**, (4), VII, 321.

(5) Il arrive au résultat suivant : Les électrons négatifs, qui forment les rayons cathodiques se réunissent avec l'atome d'argent, chargé positivement, du chlorure d'argent et déplacent l'atome de chlore chargé négativement qui, par suite de sa volatilité, se dégage ; on a $AgCl + Ag = Ag^2Cl$, un produit de réduction.

(6) D'ailleurs c'est à nouveau une preuve de l'impression directe de la plaque photographique par les rayons cathodiques.

la plaque perpendiculairement à la direction des rayons sur un billot de plomb creux, sur le pied duquel se trouve la substance, on dévie, avec un aimant en fer à cheval entourant le support, les rayons cathodiques, de telle sorte que ceux-ci n'affectent pas la plaque, ils sont absorbés déjà auparavant par le plomb. De cette manière la plaque ne présente que les effets des rayons X; une comparaison de l'intensité de l'image photographique ainsi obtenue avec celle provenant du rayonnement total sans l'emploi de l'aimant, montre les intensités relatives des deux sortes de rayons [1]. Au lieu de la méthode photographique on a fait usage aussi de la méthode électrique, en mesurant les vitesses de décharge de l'ensemble des rayons et d'une partie de ceux-ci; ceci permet de trancher la question de l'existence des rayons de Röntgen. Rutherford et Grier [2], au lieu d'un aimant, se sont servi d'un électro-aimant, et ils ont entraîné l'émanation par un courant d'air à l'appareil de mesure.

Toutes ces méthodes conduisent au même résultat : *tous les corps radioactifs d'une manière permanente envoient en même temps que des rayons cathodiques une autre sorte de rayons (analogue aux rayons de Röntgen), qui n'est pas influencée par l'aimant.* Mais sont-ce vraiment des rayons de Röntgen? — Avons-nous en plus de cela un critérium de leur existence dans l'émanation? — Et si nous n'en avons pas, où trouvons-nous une explication pour cette portion de rayons?

Théorie sur la nature des rayons de Becquerel. — Les derniers travaux de Rutherford et Soddy [3] donnent une solution complète de cette question. Ces expérimentateurs obtiennent comme résultat de leurs expériences fondamentales : on a à distinguer dans l'émanation des corps radioactifs des radiations α et β. L'émanation α est celle qui se produit au début; elle peut aller en dégénérant et (sans être influencée par des actions électriques et thermiques) se régénérer elle-même. L'émanation β par contre est produite aux dépens de cette dernière et peut, suivant les circonstances, diminuer totalement ou partiellement en pouvant disparaître spontanément.

De cela Rutherford déduit que *ces deux sortes de rayons ont une origine commune.*

Quand on cherche à séparer l'action totale exercée par les rayons de Becquerel entre les émanations α et β on arrive à un résultat surprenant. Les rayons *primaires* (α) ont d'après Soddy [4] les propriétés suivantes : ils se meuvent en ligne droite dans l'espace, sans être déviés par l'aimant, ils provoquent l'ionisation des gaz, ils sont par suite la cause de la dispersion électrique et sont absorbés très facilement par l'air (le coefficient d'ionisation = le coefficient d'absorption); leur présence n'est manifestable par voie photographique que dans le vide [5] et elle provoque un affaiblissement de l'impression photographique des rayons β.

Pour les rayons β on trouve que dans un champ magnétique on produit leur déviation, que leur action sur l'électroscope est plus faible et que seuls ils produisent l'action photographique.

Là nous reconnaissons nos rayons cathodiques, mais à ce qu'il semble, dans une condition moins énergique. Ils doivent encore agir 300 fois plus fort, au point de vue ionisant, que les rayons de Röntgen; nous retrouvons maintenant que l'effet ionisant des rayons de Becquerel revient presque entièrement aux rayons α et non aux émanations β analogues aux rayons cathodiques. Peut-être aura-t-on à chercher la cause de cette ionisation affaiblie en rapport avec les rayons cathodiques dans la vitesse presque deux fois plus grandes des rayons β; leur déviation par l'aimant n'est pas aussi grande que celle qu'ont les rayons cathodiques habituels. Cette action amoindrie est sans doute à attribuer à la plus grande vitesse de l'émanation β. On est amené à penser — en faisant une comparaison grossière — que l'aimant n'a pas assez de temps pour dévier assez fortement l'émanation β, qui se précipite tumultueusement avec une excessive vitesse, comme les rayons cathodiques qui se propagent avec une vitesse moitié moindre : également il manquera à l'émanation β le temps pour ioniser l'air dans sa course rapide.

Par contre l'émanation β paraît moins active que l'émanation α; elle fonctionne d'abord à la seconde place, se produit aux dépens de celle-ci, tandis qu'elle doit considérer les rayons cathodiques en rapport avec les rayons Röntgen comme la première émanation. Pour cette formation secondaire des rayons cathodiques nous connaissons des analogies; ainsi Dorn [6] aurait montré que les rayons X secondaires de Sagnac présentaient les caractères des rayons cathodiques, qu'ils se développent aux dépens des rayons X au contact du papier noir. Les rayons de Becquerel présentent le même phénomène. Ici les rayons cathodiques se sont formés secondairement. *L'émanation β des substances radioactives se présente donc d'après ses caractères comme émanation cathodique directe.*

Nous est-il arrivé de trouver aussi pour l'émanation β une analogie avec des phénomènes

(1) *C. R.* **1900**, CXXX, 76.
(2) *Physikalische Zeitschrift*, **1902**, III, 385.
(3) *Journ. Chem. Soc. London*, **1902**, LXXXI, 321; *Proc. Chem. Soc.*, **1902**, XVIII, 120; Soddy. — *Proc.*, **1902**, XVIII, 121.
(4) *Loc. cit.*
(5) Dorn. — *Loc. cit.*
(6) *Abhandal. d. Naturf. Ges.*, Halle, **1900**, XXII, 37.

connus ? Ce ne sont des rayons Röntgen en aucun cas, quoique, comme ceux-ci ils ne soient pas déviés de leur direction par les aimants. Toutes les autres propriétés parlent contre cette supposition : les rayons de Röntgen ne provoquent, comparativement avec les rayons cathodiques, qu'une ionisation moindre des gaz, ils ne sont pas absorbés et agissent énergiquement sur la plaque photographique.

Dans cette difficulté dernière une hypothèse éloignée vient à notre aide, hypothèse que William Crookes (1) a présentée et l'idée a trouvé un assentiment avec les travaux de savants comme Becquerel (2), Curie et Debierne (3), Geoffrey Martin (4), etc.

D'après cette hypothèse les rayons β déviables sont les corpuscules, déjà connus de nous, chargés négativement, qui s'échappent de la substance avec une vitesse considérable de 300 000 kilomètres à la seconde ; les rayons non déviables, facilement absorbables, sont les rayons primaires α formés d'ions positifs, animés d'une moindre vitesse et ayant une masse relativement plus élevée.

On serait tenté de tenir comme invraisemblable cette hypothèse, dans laquelle on trouve la formation de particules positives et négatives qui se produisent sur un seul et même corps et agissent séparément l'une de l'autre, si Crookes n'avait pas, par une expérience tout-à-fait instructive, amené à l'état de fait cette formation simultanée de corpuscules + et —.

Il établit que l'argent, l'or et le platine se vaporisent au pôle négatif d'un appareil d'induction dans le vide mais que ce phénomène n'a pas lieu quand ils forment le pôle positif. Si la cathode, par exemple, est en argent, les électrons négatifs sont projetés au loin et viennent produire la phosphorescence sur la paroi du tube de verre. L'argent forme, parce qu'il est débarrassé des électrons —, des ions + lourds qui sont projetés, mais moins loin, et qui viennent noircir une feuille mince de mica perforé, placée près de la cathode. La charge de ces particules en fait est positive. Il se produit une énorme élévation de température, car un diamant — employé comme pôle négatif dans les mêmes conditions — est changé sur la surface en graphite, ce qui laisse supposer une température de 3 600°.

Le phénomène le plus énigmatique de l'émanation de Becquerel est par cela expliqué sans difficulté : l'émanation α peut seulement être observée au voisinage des substances (à quelque distance au plus dans le vide) parce qu'elle ne se compose pas des plus petites particules, les électrons, mais des masses atomiques plus lourdes, ayant une charge positive, c'est-à-dire des ions positifs.

Pour la théorie de la dissociation électrolytique, on a travaillé depuis déjà longtemps avec des ions sans que jamais jusqu'ici on ait pu prouver leur existence à l'état libre ; la preuve de l'existence d'ions libres est un apport puissant. Les ions positifs sont naturellement très instables et ils cèdent leur charge facilement à des corps chargés négativement, par exemple à un électroscope, de là leur forte action ionisante. Pour la même raison ils provoquent un affaiblissement de l'impression photographique de l'émanation β parce que les charges s'égalisent. (Electron chargé négativement et ion chargé positivement).

Nature de l'émanation. — Afin de montrer une image complète de la manière beaucoup plus intéressante dont se comportent les radiations β nous aurons recours à quelques expériences de Crookes (6) qui conduisent en même temps à l'induction radioactive,

Au pied d'un cylindre de laiton de 28 centimètres de hauteur se trouve une couche de matière radioactive ; l'ouverture supérieure du cylindre est couverte avec une plaque au bromure d'argent. On met une égale quantité de substance active sous une autre plaque photographique, en gardant la même distance de 28 centimètres, mais on supprime le cylindre. Les deux substances sont recouvertes d'une plaque de verre pour protéger la plaque contre une action chimique possible. Au bout de quelque temps on trouve que la plaque placée sur le cylindre noircit fortement au développement tandis que l'autre est presque restée inaltérée (7). Les ondes émanées de la substance iraient-elles de telle sorte que les rayons Röntgen ; les deux plaques, dans le cas où l'action réfléchissante serait fortement déviée par les parois, auraient été également influencées. Ici nous pouvons remarquer qu'en un espace clos l'action est plus intense. Ceci prouve justement la différence complète de l'émanation β et nous amène à dire que les électrons, une fois lancés, se répandent dans l'air comme des gouttelettes de brouillard ou encore comme une substance odorante.

---

(1) *Chem. News.*, **1901**, LXXXV, 85, 87, 109.
(2) *C. R.*, 1901, CXXXIII, 977 ; **1902**, CXXXIV, 208.
(3) *C. R.*, **1901**, CXXXIII, 276. — (4) *Chem. News*,, **1902**, LXXXV, 205.
(5) Des recherches analogues de W. Wien (*Zeits. f. Elektro Chem.*, **1902**, VIII, 585) conduisent aux mêmes résultats. L'hypothèse est utilisable en général.
(6) *Loc. cit.*
(7) Que l'émanation β — en présence des rayons cathodiques — traverse la plaque de verre et exerce son action principalement à travers le verre, cela peut suffisamment être expliquée par sa grande vitesse en comparaison des rayons cathodiques.

Cette dernière comparaison qui a été présentée par Crookes comme par Becquerel (1) rend très plausible le mode d'action de l'émanation. Les substances odorantes tout comme les matières radioactives envoient leurs molécules, les électrons, à la température ordinaire et toutes deux sont semblables à une source inépuisable présentant leurs qualités ; on ne peut dans les deux cas manifester une perte de poids des deux substances agissantes. Si ces deux sortes de substances n'avaient à remplir qu'un espace limité, il faudrait qu'au bout de quelque temps il y ait un état d'équilibre entre les particules répandues et celles qui rayonnent. Et alors plus l'espace sera graud, plus l'émanation atteindra une plus grande importance, car l'état final se sera étendu.

Ces conclusions par analogie coïncident complètement avec les observations faites par quelques expérimentateurs (2).

Aussi d'autres phénomènes deviennent compréhensibles à l'aide de ces comparaisons. Par exemple, l'émanation qui se dégage d'une préparation qui est restée à l'air libre longtemps diminue fortement ; il est nécessaire de l'enfermer dans des tubes de verre, où après quelques jours elle reprend son énergie première.

On sait que le musc qui a une odeur si intense peut répandre son parfum en très peu de temps dans toute une habitation. Les physiciens ont à compter avec de semblables conditions, lorsqu'ils travaillent beaucoup dans leurs laboratoires avec des matières radioactives ; de même que l'odeur du musc, l'émanation de ces substances s'attache fortement aux objets, les plaques sensibles que l'on a en provision deviennent inemployables, tous les objets envoient des rayons de Becquerel et les appareils de mesure, les électromètres, dans un autre lieu de travail montrent, manifestent la présence de rayons de Becquerel (3).

Comme le vent nous apporte les parfums des fleurs à l'odorat, ainsi un courant d'air amène les électrons des substances radioactives à la plaque photographique et avec l'aide de ceci nous pouvons constater partout la présence de ces radiations invisibles, où le vent peut entraîner l'émanation.

Une expérience de Crookes (4) éclaircira les faits. Trois cylindres de laiton A, B, C, placés l'un à côté de l'autre. sont fermés à la partie supérieure par une plaque sensible ; aux pieds de A et B se trouve de la substance radioactive, C est vide. Dans le cylindre B — au-dessus de la matière — est placé un tube de verre par lequel on peut amener un courant d'air. Ce courant d'air peut sortir de B par un second tube, placé dans la partie opposée en haut et qui arrive dans C, juste au-dessous de la plaque ; avec un second tube l'air sort de C à l'extérieur. On arrive aux résultats suivants : la plaque posée sur A, où se trouve de l'air au repos, a été presque une fois aussi fortement noircie que celle au-dessus de B où l'air était renouvelé. Le courant d'air a emmené les électrons jusqu'au cylindre C : la plaque qui le recouvrait montrait du noircissement, quoique dans ce cylindre il n'y eut aucune substance agissante (5).

Dufour (6) a obtenu le même effet avec un échantillon fondu dans le verre.

Ici nous avons épuisé les observations et explications sur la nature des rayons de Becquerel. Nous avons essayé de pousser la clarté aussi loin qu'il était possible. Nous n'avons plus maintenant à parler que de phénomènes ayant trait à ce que l'on appelle l'induction radioactive.

Induction Radioactive. — Les forces comme telles ne sont pas perceptibles pour nous. L'appellation de force est seulement une représentation de l'action de la force. Ce fait devient particulièrement sensible avec la matière radioactive comme pierre de touche, parce que leurs actions ne peuvent être constatées immédiatement par nos sens. Si les recherches les plus récentes n'avaient pas amené à la constatation indirecte des forces nous ne saurions rien ni des rayons invisibles, ni des électrons.

Mais comme chaque forme de l'énergie — qu'elle soit contrôlable ou non pour nous — doit fournir des actions extérieures, parce que, partout dans l'espace il y a de la matière en présence qui, suivant sa nature, réagit sur les forces, nous pouvons déduire la puissance des électrons de leurs actions au contact des corps solides ou de leur passage à travers les gaz. La radioactivité induite ne se distingue pas en principe par des propriétés autres que celles des matières radioactives comme : la réillumination d'un écran phosphorescent par arrivée des rayons, la décharge d'un électroscope, le noircissement de la plaque photographique ; les corps radio-induits sont radioactifs.

Toutes les propriétés dont nous avons parlé jusqu'ici, ont ceci de commun : l'énergie motrice des électrons est changée en une autre forme d'énergie, tandis que les charges électriques aussi

(1) *C. R.*, **1902**, CXXXIII, 977.
(2) Voir Henning, *Annalen der Physik*, **1902** [4], VII, 562. Curie et Debierne, *C. R.*, **1901**, CXXXIII, 276, qui dans leur effort pour expliquer l'état d'équilibre invoquent des analogies avec les phénomènes calorifiques.
(3) *Mittheilungen von* Giesel (*Loc. cit.*) *Ueber Beobachtungen von* Elster et Geitel.
(4) *Loc. cit.*
(5) Rutherford. — *Phil. Mag.* **1900** (5), XLIX, 161, avait entrepris des recherches analogues.
(6) *Arch. Scien. phys. Nat.*, Genève **1902** (4), XIII, 537.

bien que les radiations α et β disparaissent et se compensent. La propriété caractéristique de l'induction radioactive repose sur ceci, que *les corps influencés se comportent juste comme la source d'énergie originelle* ; il semble par cela qu'il n'y a pas de changement en une autre forme d'énergie.

Nous pousserons plus loin l'étude de ces intéressants phénomènes. De suite nous présenterons les faits qui découlent des travaux de Rutherford (1), Dorn (2), Curie (3), Debierne (4), Becquerel (5) et Henning (6).

Des objets de toute sorte tels que le papier, le verre, la cire, la fluorine, le sulfure de zinc et les métaux (aluminium, nickel, cuivre, zinc, étain, bismuth, platine, plomb) acquièrent la capacité d'influencer la plaque photographique et de décharger les corps électrisés, quand ils se trouvent au voisinage de corps radioactifs. Ils présentent donc le même caractère que les corps premièrement actifs, que leurs rayons sont déviés partiellement par un aimant. Les sels actifs — enfermés et fondus dans un petit tube de verre — que l'on immerge dans l'eau la rendent active, quelque fois même plus active que le sel lui-même. Vient-on à placer sous une cloche de verre deux capsules contenant l'une une solution d'un sel actif, l'autre de l'eau, cette dernière devient active.

L'action de la radio-activité induite va en s'affaiblissant d'autant plus vite qu'il y a plus de surface en contact avec l'air. En enfermant les substances induites dans un petit tube, elles conservent longtemps leur pouvoir rayonnant. Les forces inductives et aussi la vitesse avec laquelle elles agissent, sont complètement indépendantes de la nature et de la pression du gaz : elle varie par contre avec la quantité de matière agissante et elle est proportionnelle à la capacité du récipient employé. — Plus le flacon sera grand et plus la préparation semblera riche — En faisant intervenir une puissante énergie électrique on obtient des actions puissantes ; ainsi de fins fils de platine ou de cuivre peuvent devenir une source d'énergie rayonnante puissante. Théoriquement d'après la manière de voir de Rutherford, cette accumulation se poursuit continuellement car sa valeur, avec une charge électrique suffisamment élevée, ne dépend que de la quantité de matière active qui devient inerte par suite de la transmission de son énergie. Des expériences récentes furent entreprises par Henning (7), elles montrent que l'élévation de la tension, de 50 à 300 volts a eu peu d'influence sur l'activité de fils métalliques. Tandis que quelques substances, par exemple les fluorures, retiennent l'activité seulement à leur surface et la cède facilement à l'eau avec laquelle on lave les cristaux, un fil de métal conserve son énergie rayonnante quand on le plonge dans l'eau, qu'elle soit froide ou chaude, mais la perd quand on le traite par un acide ou qu'on le frotte avec du papier de verre.

Nous sommes allé assez loin dans les faits généraux. Veut-on maintenant rechercher l'origine et la nature des radiations provenant des corps radioactifs induits, il y a tout lieu de penser que celle-ci peut être attribuée aux radiations β (cathodiques) et pas du tout aux radiations α (primaires), qui sont déjà absorbées par une mince couche d'air et ne peuvent alors agir à grande distance.

Mais malgré cela l'émanation de ces corps radioinduits laisse voir en même temps que les propriétés des rayons β toutes celles des radiations α. Ceci nous amène à nous poser cette question : Que peut-il advenir des rayons β quand ils frappent des corps solides ?

Une supposition vient de suite que, dans la tempête des électrons, il y a dégagement de chaleur ; mais cela n'est pas la seule action. Les corps frappés par les rayons ont une tendance à la fluorescence, ainsi les sulfures de zinc et de strontium, les fluorures entre autres, transforment une partie de l'énergie motrice des électrons en lumière ultra-violette et en lumière fluorescente. En outre — comme nous le savons — les ondes électromagnétiques prennent naissance. Et enfin, les électrons peuvent être réfléchis, ils subissent de ce fait une perte de vitesse, de cela leur pouvoir de pénétration s'amoindrit et l'aimant les dévie alors plus fortement de leur chemin en ligne droite qu'avant leur réflexion Comme ces considérations sont d'accord avec les observations (8) provenant des faits, nous pouvons supposer que nous avons devant nous ces rayons facilement absorbables qui, d'après J.-J. Thomson (9), peuvent être engendrés par le choc de rayons cathodiques se propageant lentement. Le manque de déviabilité d'une partie des rayons doit être attribuée à la formation simultanée des vibrations transversales tout comme d'ondes ultraviolettes ou d'ondes de Röntgen.

---

(1) *Philos. Mag.*, **1900** (5), XLIX, 161.
(2) *Sitzungsberichte der Naturforscher Ges. Halle*, **1900**, juin.
(3) *C. R.*, **1899**, CXXIX, 714.
(4) *C. R.*, **1902**, CXXXIII, 276, 931.
(5) *C. R.*, **1901**. CXXXII, 371.
(6) *Annalen der Physik*, **1902** (4), VII, 562.
(7) *Loc. cit.*
(8) Gehrke. — *Sitzungsberichte d. Berliner Akad.*, **1901**, 461.
(9) *Phil. Mag.*, **1901**, VI, I, 361.

Après cela, il se présente plus qu'une possibilité pour la formation de rayons qui manifestent ces propriétés qui font reconnaître les rayons α primaires de substances actives provenantd'une tout autre cause.

Nous allons maintenant attaquer une autre difficulté qui se présenle, c'est de savoir si un corps est actif primaire ou s'il possède l'activité induite. Il y a une remarque sûre qui donne l'explication de ceci : l'activité secondaire se perd irrémédiablement tandis que l'activité primaire se régénère d'elle-même.

Le plus remarquable, à propos de la radioactivité induite, c'est son action longtemps persistante ; nous ne trouverions cette induction particulièrement étonnante que si elle était seulement aussi longtemps constatable que l'action des substances radio-actives directes (comparez avec les rayons X secondaires). Les objets rendus radioactifs exercent encore souvent une action après des mois.

Ceci nous conduit à supposer que l'énergie de l'émanation induite est accumulée sur les corps sous une forme quelconque.

Jetons un coup d'œil sur des phénomènes du même genre. Le plus puissant accumulateur d'énergie est bien, sans que cela fasse l'ombre d'une question, le système de la végétation de notre globe. Ce que la terre a reçu, il y a plusieurs milliers d'années, sous forme d'énergie lumineuse et calorifique et qu'elle a utilisé au développement des plantes, nous le reprenons aujourd'hui de nouveau à la terre et nous le retransformons en brûlant les végétaux morts, dans notre charbon, à nouveau en énergie lumineuse et calorifique. Pour notre but nous n'avons pas à considérer un accumulateur d'énergie aussi compliqué, car nous trouvons des comparaisons, des termes de comparaisons plus commodes. Chacun connaît l'accumulateur électrique, dont l'action est, en principe au moins, extrêmement simple. Le courant électrique, qui est amené à la batterie, amène une transformation de la matière des électrodes qui, après réunion des deux pôles, redevient ce qu'elle était en rendant de l'énergie sous forme de courant électrique.

Plus loin nous retrouvons dans les corps phosphorescents des accumulateurs d'énergie lumineuse. Le sulfure de strontium et d'autres sulfures ont la faculté d'absorber la lumière et de la rendre sous forme de phosphorescence ; ils sont lumineux dans l'obscurité et perdent cette propriété qu'ils peuvent reprendre par insolation.

Ce phénomène ressemble au mécanisme de l'induction que provoquent les substances radioactives [1] ; on a différemment déduit de cette analogie.

Théorie de la phosphorescence durable.— Pour expliquer les phénomènes de la phosphorescence on a déjà fait quelques théories, ce qui est une preuve que ces phénomènes sont difficilement accessibles par recherches expérimentales. On est allé aussi loin que l'expérimentation le permettait ; nous trouvons dans un travail de Wisser [2] des points de vue importants pour la détermination de la vraie cause de la phosphorescence.

De Wisser est arrivé à établir que les sulfures alcalino-terreux purs n'étaient pas du tout phosphorescents ; d'abord par addition de sulfure de bismuth on provoque la phosphorescence et pour cela une dose minima, non décelable par voie chimique, suffit. L'action la plus énergique est obtenue quand il y a 100 000 atomes de baryum pour deux atomes de bismuth. Le sulfure de calcium a dans les mêmes conditions son maximum d'intensité. Ces préparations sont lumineuses dans l'obscurité après insolation encore au bout d'un mois. La chaleur active la phosphorescence, mais elle se détruit plus vite à poids égal : le refroidissement agit en sens inverse.

Afin de pouvoir expliquer ces intéressants phénomènes nous allons développer la théorie que de Visser donne lui-même de ces phénomènes bien connus.

On sait qu'il faut de l'énergie pour transformer un liquide en vapeur, c'est-à-dire pour séparer l'assemblage moléculaire et répandre les molécules dans un plus grand espace. Dans ce cas le travail s'effectue contre les forces qui tendent à rapprocher les molécules. La chaleur envoyée effectue ce travail ; elle est absorbée et se reproduit quand les molécules se rapprochent.

A l'intérieur de la molécule il y a parfois des forces attractives ; les atomes sont maintenus par leur valence, par des charges + ou —. Vient-on à séparer les molécules les unes des autres, en leur offrant un plus grand volume à occuper (par exemple par dissolution d'une seule molécule dans beaucoup d'eau) chaque molécule s'étend de façon à occuper un plus grand volume ; par suite les parties constituantes s'éloignent, les différents ions chargés s'écartent les uns des autres et mènent une existence particulière : les molécules sont dissociées. Nous avons donc aussi opéré la division du sel dans son solvant par un moyen purement mécanique, travail reconnaissable à la diminution de température pendant la dissolution [4] : de la chaleur est

---

(1) Becquerel. — *C. R.*, **1901**, CXXXII, 371.
(2) *Théorie de la Phosphorescence ; Revue trav. chim.*, Pays-Bas, **1902**, XX, 435.
(3) *Loc. cit.*
(4) Il ne peut être question ici que de sels qui sont sans action sur le solvant.

consommée et employée à la séparation des molécules en ions. Ajoutons à la solution un liquide dans lequel le sel est insoluble, il y a précipitation ; les ions rentrent dans la molécule et la chaleur accumulée (latente) est restituée.

Passons maintenant à l'explication de la phosphorescence. On peut se représenter les doses infinitésimales de sulfure lourd comme dissoutes dans le sulfure alcalino-terreux ; ce sulfure d'un métal lourd se trouve dans la situation d'une solution solide extraordinairement étendue, il est complètement séparé en ses ions. — C'est l'état des corps phosphorescents avant l'illumination. — La lumière agit-elle sur ces ions à l'état libre, son énergie est alors utilisée à séparer les ions en leurs constituants : atomes sans charges et charges électriques libres, en électrons.

Aussitôt que l'action lumineuse se fait sentir, la tension forte entre les charges libres commence tout régulièrement à baisser ; celles-ci s'étendent sur les atomes non chargés aussitôt leur réunion et une reformation des ions suit le développement lumineux. — De quelle sorte est cette lumière, elle dépend de conditions spéciales ; de Visser tient pour possible que les corps envoient avec la phosphorescence de la lumière ultra-rouge ou ultra-violette.

Mais que se produit-il quand des rayons cathodiques où nos rayons β sont envoyés avec une grande vitesse ? Les corps ne sont pas naturellement séparés en ions avant l'action ; il n'y a donc point une énergie disponible en eux. Par le rebondissement des électrons les molécules se mettent en mouvement si tumultueux qu'ils ne sont plus capables d'existence en entier ; les ions sont libérés de leur lien étroit dans la molécule et oscillent eux mêmes. La première action sera donc une action de dissociation (G. C. Schmidt) (1), analogue au processus de la dissolution.

En même temps un + est amené à une charge négative et s'unit à une quantité équivalente d'une charge positive des ions ; et il se produit des ions indifférents. Il y a donc maintenant des ions avec charge négative en excès.

C'est l'état dans lequel se trouve un corps après l'action du rayonnement cathodique. Il surmontra maintenant la puissante agitation suivant sa nature plus rapidement ou plus lentement : mais toujours du temps sera nécessaire jusqu'à ce que l'état d'équilibre initial soit atteint.

Le processus s'effectuera en sens inverse : les ions présents avec charge négative en excès réunissent leurs charges avec les charges positives des ions indifférents dont les charges négatives en excès reviennent dans le phénomène comme rayons cathodiques, alors tous les caractères des radiations β se laissent reconnaître ou produisent des actions secondaires : la fluorescence est manifestée, il se dégage des ondes ultra-violettes (ondes de Röntgen) ou il se forme des rayons facilement absorbables, comme ceux de Thomson, qui sont semblables à l'émanation α primaire des substances actives ; en abrégé, on voit tous les phénomènes qui seraient observés à propos de l'émanation des corps radio-actifs induits.

Origine et cause des rayons Becquerel

Tout ce qui, jusqu'ici, a été observé avec les rayons de Becquerel, nous venons d'apprendre à le connaître d'une manière générale. Nous avons pu nous rendre compte que la nature de ces rayons n'était pas trop perceptible. Mais on est pourtant arrivé à une explication satisfaisante de ces phénomènes spéciaux. Jusqu'à ce moment nous nous sommes occupés, sans quitter la voie habituelle, de trouver une explication, nous avons laissé de côté le problème le plus important de la matière radio-active : son rayonnement constant.

La solution de ce problème est intéressante mais elle constitue une tâche difficile. Nous la formulerons ainsi : *D'où provient la provision, en apparence inépuisable, d'énergie des corps radioactifs.*

Depuis six ans maintenant que l'on connaît ces corps, ceux qui ont reconnu cette énergie radiante et qui l'ont mesurée sont d'accord sur le point qu'aujourd'hui encore, pas la plus faible hypothèse faite sur leur activité n'a pu être vérifiée.

Avant tout, lorsqu'il s'agit de rechercher les causes de ces faits, il est bon de connaître quelles sont les substances auxquelles semble attaché ce pouvoir rayonnant : sont-ce des éléments connus ou inconnus, ou bien des combinaisons chimiques ou avons-nous affaire à une propriété déterminée commune à tous les corps que l'on peut constater dans certaines conditions ?

Les substances radioactives. — Dans la nature on trouve un minéral qui se distingue par la complexité particulière de sa composition et qui contient presque tous les éléments connus : *la*

---

(1) *Loc. cit.*

(2) Pour les métaux, qui ne possèdent pas d'ions différents, on pourra supposer que leurs charges + et — restent immobiles à l'état de repos l'une contre l'autre, ayant une existence séparée comme les autres corps, réunissent les électrons négatifs de la même manière et reçoivent un excès de charges négatives libres. De telles charges libres peuvent prendre naissance dans d'autres corps si seulement la quantité des électrons amenés est plus grande que l'apport des charges positives des ions des molécules en présence.

pechblende. En lui se trouve comme le rendez-vous des substances radioactives, car il n'y a pas de corps radioactifs qui n'aient été rencontrés dans la pechblende et l'on a établi d'une manière générale que les éléments radioactifs ne se rencontrent qu'en même temps que le thorium et l'uranium. La pechblende joue donc un rôle important dans l'étude de la radioactivité.

Ce fut un travail particulièrement pénible que de traiter plusieurs milliers de kilogrammes de ce minéral pour séparer les quelques décigrammes dans lesquels la source de la radioactivité paraît se trouver.

C'est le moment de féliciter notre industrie chimique pour l'aide généreuse et puissante qu'elle a apportée aux recherches scientifiques. Au moment où ce genre de recherches était encore dans l'enfance, les usines de Joachimsthal, par suite d'un arrangement avec le gouvernement autrichien, purent mettre à la disposition des deux physiciens, M. et Mme Curie, la première tonne de pechblende. Maintenant depuis déjà quelques années, aussi bien en France qu'en Allemagne (1), on trouve des fabriques qui font sur une grande échelle le traitement du minéral au point de vue de l'extraction des éléments radioactifs et qui par cela même facilitent notablement le difficile travail de ceux qui s'occupe de cette question.

Le premier élément qui put être désigné comme radioactif fût l'uranium lui-même ; les sels d'uranium aussi bien que le métal émettent des rayons de Becquerel (2). Mais on arriva à retirer de la pechblende un corps plusieurs milliers de fois plus actif que l'uranium ; il se précipite avec le bismuth et se sépare de lui par précipitation partielle de sa solution par l'eau, dans les parties facilement solubles. Son sulfure est plus volatil que celui de bismuth. Cet élément reçut, de ceux qui le découvrirent, M. et Mme Curie, le nom de *Polonium* (3) (Mme Sklodowska Curie est originaire de Pologne).

Au début on se montra sceptique en ce qui concernait la découverte d'un nouvel élément dans le bismuth qui est si connu ; on discuta beaucoup si le polonium était à admettre dans la série des éléments chimiques surtout parce que Demarçay (4) n'avait pu trouver aucune nouvelle ligne dans son spectre. Sur ces entrefaites on apporta des preuves de son individualité. Berndt (5) montra qu'en étudiant le spectre ultra-violet du polonium on reconnaissait quinze lignes nouvelles sans aucun doute. Cela ne changeait pas beaucoup la question car quelques mois auparavant les auteurs de la découverte se demandaient eux-mêmes si le polonium était bien un nouvel élément (6). Le premier Marckwald (7) a tranché définitivement la question, le polonium se précipite électrolytiquement d'une solution de bismuth avec un pôle de bismuth ; il put obtenir avec ce produit des actions énergiques comme l'on n'en avait jamais pû observer auparavant.

En apparence, nous avons devant nous un corps qui provoque la radioactivité. *Le polonium ne montre pas les caractères des substances actives primaires ;* il agit extraordinairement énergiquement, mais il perd (de l'accord cummun de tous), son pouvoir d'émanation régulièrement et pour toujours. Avec le polonium nous avons, d'après les observations faites jusqu'ici, un corps à radioactivité induite. Le métal précipité par Marckwald ne pût être étudié au point de vue de sa durée ; on devra attendre pour savoir s'il perd son activité. Il est remarquable que le produit était encore actif au bout de 9 mois ; peut-être il y a-t-il là un corps différent du polonium des Curie.

Par contre un corps radioactif permanent sans aucun doute c'est un autre élément qui fut isolé simultanément de la pechblende par Curie et Bémont (8) et Giesel (9) séparément, peu de temps après la découverte du polonium. Ce corps qui reçut le nom de radium suit le baryum de très près au point de vue chimique et se trouve dans les précipités de sulfate de baryte de la pechblende. Le chlorure de ce radium est plus soluble dans l'eau et plus difficilement soluble dans l'alcool que celui de baryum.

Le radium aussi est très vraisemblablement un corps ayant son entité personnelle. L'étude spectroscopique qui fut faite par Demarçay (10), Runge (11) et Berndt (12) montra que le spectre du radium s'il ne possède pas quinze raies comme Demarçay l'indiqua, contient sûrement trois raies nouvelles.

Le poids atomique (13) fut déterminé également et évalué à 141 dans une préparation impure,

---

(1) De Haen, à List, près Hanovre, peut préparer des sels du polonium et du radium très actifs, de même le docteur Sthamer, à Hambourg.
(2) *C. R.*, **1896**, CXXII, 420, 501.
(3) *C. R.*, **1898**, CXXVII, 175.
(4) *C. R.* **1898**, CXXVII 176.
(5) *Phys. Zeits.*, **1900**, II, 180.
(6) *C. R.*, **1902**, CXXXIV, 85
(7) *Ber. deutsch. Ges.*, **1902**. XXV, II, 2285.
(8) *C. R.*, **1898**, CXXVII, 1215.
(9) *Wied. Ann.*, **1899**, LXIX, 91.
(10) *C. R.* **1898**, CXXVII, 1218 ; CXXIX, 716.
(11) *Ann. der Phys.* **1900**, II, 742.
(12) *Phys. Zeits.*, **1900**, II, 180.
(13) *C. R.* **1899**, CXXIX, 760 ; **1902**, CXXXV, 161.

puis à 225 dans du chlorure de radium exempt de baryum. On peut penser par suite que se trouve dans ce radium l'homologue du baryum qui a sa place dans la dernière série horizontale du système à côté du thorium et de l'uranium.

D'ailleurs il est surprenant que Henning ([1]) ait obtenu pour les conductibilités des chlorures de baryum et de radium le même nombre.

Dans ce radium nous possédons une source très abondante et inépuisable de radioactivité ; son rayonnement est cent mille fois plus fort que celui de l'uranium. On peut reconnaître en lui toutes les propriétés des substances radioactives ; il possède l'activité primaire.

D'après les phénomènes qu'il présente son activité est plus ou moins forte. Fait-on cristalliser le chlorure de l'eau, les cristaux ne montrent que peu d'activité, ils n'agissent pas sur la plaque photographique. Le chlorure de radium a laissé à l'eau, dans laquelle il était dissous, toute son activité ; distille-t-on cette eau, on trouve dans le résidu la radioactivité induite.

Les cristaux frais montrent une autre propriété que ceux qui ont subi une recristallisation ; ils brillent assez fort dans l'obscurité. Cette phosphorescence arrive à un minimum au bout de quelques jours, pendant qu'à ce moment l'émanation β se manifeste nettement et atteint son maximum ([2]). La lumière phosphorescente est donc un produit intermédiaire de la formation des rayons β.

Quand les rayons secondaires du chlorure de radium et en général de chaque combinaison active primaire soluble ont disparu, il faut alors faire recristalliser le sel de l'eau, au bout de quelques jours ou de quelques semaines l'intensité de rayonnement du début est réobtenue. En chauffant les cristaux frais on accélère ce mode de régénération. Sous l'action de la chaleur la lumière phosphorescente s'atténue complètement et le rayonnement invisible se développe rapidement jusqu'à une certaine valeur, au-dessus du nombre maximum normal. En allant jusqu'au rouge-blanc on provoque parfois le départ complet des rayons β. — Par exposition à la lumière cathodique ce rayonnement β est régénéré — On arrive donc comme on le voit à provoquer un état de dislocation qui permet une dissociation des molécules en ions. L'analogie qu'il y a entre la dissolution et la calcination a déjà été examinée auparavant, de sorte qu'il n'y a rien de surprenant dans la communauté d'effet de ces deux procédés. Mais aussi, comme nous le savons, l'émanation β se régénère sans incitation et principalement quand on ne lui donne que peu d'espace à remplir ; en enfermant la substance dans une capsule de celluloïde, qui ne se laisse pas traverser, elle doit agir particulièrement fort.

La valeur de l'intensité du rayonnement du radium après de nombreuses cristallisations ne reste pas constante, on ne peut même plus avoir de doutes que la radioactivité de l'élément radium ne soit liée à ses combinaisons.

Il y a aussi encore d'autres éléments qui semblent jouir de la radioactivité. De la pechblende Debierne ([3]) a retiré l'actinium, un élément très actif qui se trouve précipité avec le titane ; on n'a pas encore de caractéristiques bien nettes de son entité car on n'a publié encore que bien peu de choses à ce sujet, probablement à cause de sa production qui est très difficultueuse. Debierne, a dû prendre plusieurs kilogrammes de minerai déjà débarrassé d'uranium pour arriver à isoler quelques grammes d'actinium approximativement pur.

La pechblende renferme aussi, en dehors du Poloninm, du Radium et de l'Actinium, encore trois autres substances radioactives élémentaires ; l'un d'eux est semblable au plomb et les deux autres ont été trouvés aussi bien à côté de l'uranium que du thorium.

Hofmann et Strauss ([4]) ont isolé de la pechblende (et aussi des micas uranifères, de la bröggerite, de la clévéite, de la samarskite), des sels de plomb chimiquement purs qui se comportaient comme des matières radioactives. Plusieurs tonnes de minerai durent être mises en travail pour n'obtenir qu'une fraction de gramme de sel pur actif. En répétant les cristallisations du chlorure de plomb, l'activité se concentra sur les parties facilement solubles. La séparation du plomb s'effectue en dissolvant le sulfate dans le tartrate basique d'ammonium ; il reste du plomb radioactif insoluble formant un résidu très actif. En suivant une autre méthode (précipitation répétée du chlorure par l'hyposulfite), on arriva à préparer un corps dont les radiations α et β n'étaient pas inférieures à celles du bromure de radium commercial. Les auteurs de la découverte donnent des preuves irréfutables que leur plomb radioactif n'a rien de commun au point de vue chimique avec le radium, le polonium et l'actinium ; une détermination approchée du poids atomique conduit à supposer que le plomb radioactif est l'homologue le plus élevé de l'étain avec le poids 171,96. Dans le spectre étudié par Hofmann et par Demarçay on voit une nouvelle ligne.

(1) *Loc. cit.*

(2) Le sel prend une coloration verdâtre qu'il faut attribuer sans doute à l'action chimique des rayons cathodiques qui se produisent, semblable à celle dont nous avons parlé plus haut.

(3) *C. R.*, **1899**, CXXIX, 593.

(4) *Ber. deutsch Ges.*, **1900**, XXXIII, 3126 ; **1901**, XXXIV, 8. 407 et 907.

Giesel (1), qui a mis en doute la nature élémentaire du plomb radioactif, arriva à séparer du chlorure de baryum radifère une substance active (de 2 000 kilogrammes de minerai il retira 2 milligrammes), qui se comportait comme le plomb ; Giesel pensa que c'était du plomb radio-induit par du radium. Mais les données d'Hofmann parlent contre cette hypothèse, car le plomb radioactif agit plus fortement que le produit d'où on l'a extrait et, avant tout, son observation que le plomb radioactif exempt de radium reprend son activité perdue quand il est enfermé quelques jours dans un tube de verre. Cette propriété n'appartient qu'aux substances actives primaires.

Le plomb radioactif se comporte aussi encore autrement que le radium qui agit si énergiquement ; il paraît qu'il aurait besoin d'une excitation pour pouvoir développer complètement son émanation β. Tandis que toutes ses combinaisons laissent voir les rayons α au pouvoir ionisant, le sulfate de plomb radioactif seul montre l'action spécifique des rayons β sur la plaque photographique et ceci encore n'est seulement notable que s'il est excité par les rayons cathodiques ou que l'on fait agir la chaleur au rouge vif.

La manière de se comporter du rayonnement du plomb radioactif n'est donc par cela même pas différente de celle des autres éléments radioactifs d'activité primaire ; des différences quantitatives se sont toujours montrées lors de la comparaison avec les matières radioactives.

Les conclusions importantes sur la cause possible d'une émission permanente d'énergie ont été apportées par l'étude des éléments radioactifs, thorium et uranium.

Déjà en 1898, G. S. Schmidt (2) et S. Curie (3) signalaient le rayonnement du thorium. Plus tard en 1900, Rutherford (4) reconnut dans le thorium un élément qui provoque d'une manière nette les phénomènes d'influence radioactive et il publia le plus important travail sur ces phénomènes. De cela il semble prouvé que le thorium possède l'activité primaire. Des travaux plus récents de Hofmann et Zerban (5) remirent en question cette propriété comme propriété appartenant au thorium. Il y a aussi l'hypothèse que dans le thorium se trouve un élément étranger qui cause la radioactivité.

Cette conjecture a été certifiée en quelque sorte par les travaux les plus récents de Rutherford et de Soddy (6) et en partie combattue.

Pour l'existence d'un nouvel élément X dans le thorium il y a les présomptions suivantes. En précipitant les solutions des sels de thorium par l'ammoniaque, le filtrat exempt de thorium montre encore une activité et une émanation ; le résultat de son évaporation est 1 000 fois plus actif que le thorium lui-même. Agite-t-on l'oxyde de thorium quelque temps avec de l'eau, l'eau renferme après évaporation des dépôts infimes qui rayonnent plus fort que le thorium.

Avec cela nous avons un nouvel élément dans la série radioactive : *le thorium X*, à enregistrer.

Nous ne pouvons plus obtenir un nouvel élément ; quoique dans ces dernières années on ait fait des communications de cet ordre. Jamais nous n'avons pu préparer un corps élémentaire aux dépens d'un autre. Et ce fait déconcertant jusqu'ici est la conséquence de la production du thorium X avec le thorium par Rutherford et Soddy.

Quand le thorium a été complètement précipité une fois par l'ammoniaque, il reste après l'évaporation du filtrat une certaine quantité de thorium X. Au bout d'un certain temps on peut retirer par redissolution du filtrat et reprécipitation par l'ammoniaque une nouvelle quantité de thorium X. *Et ce procédé peut être reproduit à volonté* ; *après quelque temps on obtient toujours de nouvelles quantités de thorium X*. Il est à remarquer qu'à des intervalles égaux correspondent des quantités égales de thorium X ; après un long repos on a plus de thorium X, avec un repos court on a moins de thorium X.

On ne peut pas contrôler les quantités relatives à l'aide de la balance ; les dépôts formés sont à peine pesables. Les quantités formés de thorium X sont beaucoup trop petites car elles tiennent vraisemblablement à quelques impuretés des réactifs de sorte que le thorium X n'est pas pesable lui-même. On remplace alors la balance par l'électroscope ce qui permet de constater l'intensité relative des rayons du thorium X. Les conclusions tirées de ces observations ne perdent rien de leur force par ce mode d'estimation car nous devons nous rappeler que c'est de la matière, en quantité inférieure aux limites des pesées, qui est lancée pour produire la radioactivité et que la quantité de cette matière de même que le nombre des électrons envoyés doivent être proportionnels à la quantité de thorium X. On pourra donc prendre l'intensité du rayonnement comme mesure de la quantité de substance en présence.

(1) *Ber. deutsch. Ges.*, **1902**, XXXV, 102 et 103.
(2) *Wiedemann' Annalen*, **1898**, LVX, 141.
(3) *C. R.*, **1898**, CXXVI, 1101.
(4) *Phil. Mag.*, **1900**, [5], XLIX, 161.
(5) *Ber. deutsch. Ges.*, **1902**, XXXV, 531.
(6) *Proc.*, **1902**, XVIII, 2, 120.

Après trois semaines le thorium X que l'on avait séparé cessait son émanation, il était devenu inactif pour toujours ; pendant ce temps la thorine, qui était devenue inactive à la suite de la perte du thorium X, reprenait son activité et elle atteignait sa plus haute puissance au même moment où le thorium X avait perdu la sienne complètement.

Des phénomènes analogues furent observés avec l'uranium. De l'uranium actif on put isoler un uranium X ([1]) qui possède particulièrement des radiations non déviables et qui les perd progressivement. L'émanation α de l'uranium a une manière de se comporter un peu différente des rayons analogues émis par le thorium, en ce qu'elle est moins facilement absorbée par les couches d'air que ceux-ci. L'uranium X doit d'ailleurs être chimiquement semblable au radium ([2]).

Le résultat le plus intéressant est donc que dans le thorium ou l'uranium élémentaires il y a toujours en quantité constante de nouvelles substances qui sont différentes au point de vue chimique de la substance mère.

Cette obtention ne peut être ni entravée ni accélérée par les réactifs connus, elle se passe indépendamment de l'état physique et chimique de la molécule.

Ici nous sommes déjà sur les traces de la cause de l'émanation α. Mais il ne suffit pas de poursuivre cela, car nous voulons arriver à la cause de l'émanation complète. Trouver le siège et l'origine des radiations β sera la tâche la plus facile ; pour cela nous voulons immédiatement éclaircir complètement la question de l'origine des rayons β.

Cause de l'émanation β. — Il y a, comme nous l'avons montré, plus d'un élément auquel l'activité primaire paraît attachée, principalement le radium, l'actinium, le plomb radioactif, le thorium et l'uranium. Cependant l'étude des trois premiers de ces corps nous conduit à penser que l'émanation α aussi bien que l'émanation β se produisent dans un seul et même corps ; les résultats obtenus avec le thorium et l'uranium rendent vraisemblable que l'émanation β est liée à un corps chimique particulier qui se forme aux dépens du premier et peut être séparé de lui.

Aussi sur l'origine et le mode d'action de l'émanation β pourra-t-on dire : la cause de l'émanation β est le thorium X ou l'uranium X, celui-ci est produit par la provision d'énergie du thorium en émanation α (un fait que nous avons laissé précédemment inexpliqué) et séparé dans un état de plus forte excitation. Il emporte donc dans son existence indépendante de la substance mère une certaine quantité d'énergie potentielle. Par cela le thorium X devient capable de se manifester lui-même en perdant de son énergie accumulée et en allant vers un état de repos. Et ces actions sont de cette sorte que nous avons appris à reconnaître dans les corps radio-induits, aussi nos explications données plus haut de la radio-induction donnent-elles une interprétation satisfaisante de la manière dont se comportent le thorium X et l'uranium X. Afin de compléter ces réflexions nous ferons remarquer ici que l'allure du thorium X pendant son émanation a une grande ressemblance avec l'influence de la chaleur sur la marche d'une réaction chimique.

Un exemple pourra servir à mieux nous faire comprendre. Le mercure et l'oxygène à une température supérieure à 630° pourraient caractériser l'état dans lequel se trouve le thorium X après sa séparation. Les légères vibrations qui sont produites par la température élevée l'emportent sur les forces agissant sur le mercure et l'oxygène en empêchant une réunion des deux éléments ; d'abord si le mouvement de la chaleur est amoindri, les forces chimiques commencent à agir et, aussitôt que la température est abaissée suffisamment, les deux composants forment de l'oxyde de mercure. Ici le mouvement calorifique est l'agent perturbateur qui agit à l'encontre de l'état d'équilibre.

Supposons maintenant que le thorium X se compose de deux éléments *a* et *b*, entre lesquels agissent des forces d'affinité, nous aurons un semblable spectacle ; *a* et *b* tendent vers l'union, mais ils sont gênés par l'arrivée entre eux de corpuscules se mouvant avec une extrême vitesse, les électrons, qui donnent un état de tension analogue au mouvement de la chaleur et fournissent l'énergie potentielle du thorium X. Comme maintenant la chaleur cède progressivement son mouvement à un entourage plus froid, les électrons rayonnent dans l'air environnant, la tension entre les composants *a* et *b* diminue régulièrement et quand tous les électrons sont lancés, *a* et *b* se sont réunis en thorium X ; l'état de repos est donc obtenu dans lequel le thorium X a perdu ses propriétés radioactives d'une manière irrémédiable.

Et de même qu'il est en notre pouvoir d'empêcher l'union du mercure et de l'oxygène aussi longtemps que nous le voulons, quand nous nous efforçons que la chaleur ne rayonne pas, de même on peut avoir le thorium X aussi longtemps qu'on le désire dans son état de tension radioactive quand on ne donne aux électrons aucun espace pour rayonner en enfermant la substance dans un petit tube.

La comparaison perd en tous cas un peu ; car nous ne pourrons jamais mettre en parallèle l'état de vibrations dans l'éther avec le mouvement de particules matérielles. Pour ce phénomène nous ne connaissons rien d'analogue, à cause de cela on cherchera en vain une comparaison absolument satisfaisante.

(1) Rutherford et Soddy. — *Proc.*, **1902**, XVIII, 121 ; *Phil. Mag.*, XLVII, 109.
(2) Crookes. — *Proc. Roy. Soc.*, **1900**, LXVI, 409.

L'explication donnée précisément de l'émanation β n'est pas complètement identique avec celle de Rutherford [1] Rutherford croit que dans le thorium X il y a un produit de réaction gazeux et que l'action de l'émanation provient de ce gaz. Nous donnons par contre la préférence à la supposition qu'un pareil cas ne se différencie pas des électrons et nous avons des raisons pour préférer cette conjecture [2].

Elster et Geitel [3] croient aussi devoir admettre l'existence d'un gaz radioactif. Il sera nécessaire alors d'expliquer préalablement qu'il n'y a pas de raisons pour nous contraindre à une pareille supposition.

Dans ce but, nous n'aurons qu'à faire appel à nos souvenirs sur la nature et la manière d'agir des électrons, les électrons sont des charges électriques existant à l'état libre qui se comportent comme des particules. Par suite de leur petitesse elles ont une mobilité considérable et elles peuvent atteindre une très grande vitesse que l'on ne peut comparer qu'à celle des ondes lumineuses ou du courant électrique. Dans les combinaisons chimiques ils sont liés aux ions et leur présence est cachée. L'action de l'électricité ou celle d'autres forces les délie de leur union, leur communique de légères oscillations et les pousse ; ils agissent alors extérieurement par exemple sous forme de rayons cathodiques. Le phénomène des rayons cathodiques est donc produit par une vitesse déterminée des électrons. Les corps radioactifs envoient ces électrons avec une grande vitesse dans l'espace et *ce que ces électrons manifestent extérieurement, nous le désignons sous le nom de radioactivité secondaire :*

Le gaz radioactif n'est donc autre chose que des électrons animés d'une certaine vitesse [3].

Avec ces observations nous terminons nos dissertations sur la cause de l'émanation β. Il y a encore un autre phénomène qui a lieu dans l'obscurité, qui jusqu'ici est resté inexpliqué, c'est la production permanente de nouvelles quantités de force et de matière aux dépens de corps chimiquement élémentaires.

Cause de l'émanation primaire. — Quand l'expérimentateur a été assez heureux pour faire un découverte théorique ou expérimentale il ne se contente pas de la développer et de l'étudier sur les matières qui l'ont conduit à la découverte, mais il entreprend de faire le même travail sur des substances analogues dans l'espoir d'y découvrir les mêmes effets. Ainsi, par exemple, lorsque l'argon fut découvert dans l'air, on le chercha dans les sources minérales, dans les roches, et avec succès. Lors de l'extraction de l'hélium de la clévéite, on ne s'attendait presque pas à trouver toute une série de minéraux héliumifères et enfin on le trouva dans l'air.

Cette comparaison, nous pouvons l'appliquer aux recherches physiques. On avait reconnu les électrons dont Faraday s'était efforcé de manifester l existence à l'état libre, comme indispensables pour expliquer l'effet de Zeemann, ils se comportent comme des particules agissant par elles mêmes et on trouva bientôt qu'ils jouaient un rôle important dans les phénomènes optiques et électriques. On les rechercha et on les rencontra partout, de même pour l'émanation des matières radiantes et radioactives il s'agissait d'électrons.

Il manquait pourtant un point pour prouver la présence générale des électrons : la preuve de leur existence libre dans l'air atmosphérique. C'est l'œuvre de Wilson [4] et particulièrement de Elster et Geitel [5] de Wolfenbüttel d avoir apporté cette preuve en s'appuyant sur des recherches expérimentales de haute valeur. Les expériences montrèrent que dans l'air atmosphérique ordinaire aussi bien que dans tout autre gaz conservé dans un vase fermé, qui se trouve soustrait à l'action de cet agent ionisant, il y a spontanément formation nouvelle d'ions. La vitesse de formation des ions ne dépend que de la pression, elle est sans rapport avec la nature chimique du gaz, donc tout à fait analogue à l'ionisation par les rayons cathodiques ; les valeurs pour l ionisation produite spontanément par l'air sont très voisines de celles qui sont obtenues avec le radium et le polonium.

L'air atmosphérique naturel possède donc des propriétés que jusqu'ici nous avions cru être le privilège des matières radiantes et radioactives. L'analogie va encore plus loin car Elster et Geitel [6] ont vérifié que *l'air rend les corps chargés négativement à volonté radioactifs* ; donc

(1) *Loc. cit.*
(2) *Phys. Zeits.*, **1901**, 590.
(3) Quand par exemple en chauffant la pechblende dans le vide (Curie) il se dégage des gaz (CO^2, Az, He) qui à travers des tubes fermés impressionnent la plaque photographique au bout d'un mois, nous nous rendons compte de ce phénomène en disant que l'activité du thorium X séparé du thorium, est dûe à la radioactivité ; quand Elster et Geitel eurent observé que l'extrémité fondue d'un tube de verre vide, dans lequel avait été longtemps chauffée une préparation à base de radium, était devenue radioactive, sans montrer une trace de coloration nous reconnaissons là seulement l'action d'électrons se mouvant rapidement.
(4) *Zeits. f. ang. Chem.*, **1901**, 1034.
(5) *Phys. Zeits.*, **1901**, 566.
(6) *Loc. cit.*

l'air ne provoque pas seulement l'effet ionisant mais aussi l'effet photographique des corps radioactifs.

Et on a vérifié que notre atmosphère, que nous connaissons comme formée d'un certain nombre de gaz inertes comme l'hélium et l'argon ainsi que leurs compagnons, contient également des particules qui — en étroite opposition avec les gaz rares — possèdent une vitesse considérable et grâce à elle sont capables de briser les molécules et peut-être aussi de séparer les atomes.

Maintenant comment les électrons arrivent-ils dans l'air à posséder cette grande vitesse et cette provision si grande d'énergie? — Nous chercherons la source de cette énergie là où une provision inépuisable d'énergie est présente à notre portée : dans notre centre stellaire, le soleil ; il envoie depuis des millions d'années des quantités incommensurables de force sur la terre, pourquoi ne doit-il pouvoir apporter ces vitesses à l'état qui amène les charges électriques des ions de l'air à exister librement, d'autant plus que cette vitesse nécessaire n'est pas plus grande que celle des ondes lumineuses. — Peut-être le mouvement lumineux est-il la cause du mouvement des électrons.

La découverte d'électrons libres dans l'air donne d'ailleurs aussi d'importantes déductions sur l'origine et l'action de (2) l'électricité atmosphérique, de la lumière boréale, etc.

De ces travaux qui ici n'ont pas pour nous un intérêt spécial nous voulons au moins retirer un résultat qui nous amène à une analogie d'action entre les électrons de l'atmosphère et ceux de l'émanation des corps radioactifs. Wilson a observé principalement que les corps chargés sont déchargés lentement dans l'air exempt de poussière et Wesendonck a prouvé que le brouillard de l'atmosphère agit comme fortement chargé. De cela on peut conclure que la vapeur d'eau de l'atmosphère, cause du brouillard, exerce une grande force attractive sur les électrons. Cette tendance des électrons à se dissoudre dans l'eau se met maintenant au jour avec les actions extérieures de la matière radiante. Toutes les substances, qui manifestent la radioactivité, sont plus facilement solubles dans l'eau que les corps avec lesquels on les rencontre dans la nature. L'eau, qui se trouve en contact ou dans le voisinage de la substance, devient radioactive. Par recristallisation du sel les radiations β sont abandonnées à l'eau. L'oxyde de thorium insoluble dans l'eau abandonne de même son émanation ; les filtrats aqueux des précipitations par l'ammoniaque des sels de thorium laissent un résidu très actif : l'azotate de thorium ne possède que 18 % de l'émanation de l'oxyde de thorium ; agité avec de l'eau il se montre comme 200 fois plus actif que l'oxyde. C'est à ces faits qu'il faut encore faire appel parce qu'ils apporteront définitivement une clarté dans l'explication de la nature des matières radioactives. Les découvertes faites plus haut conduisent directement à la solution de notre question sur l'origine de la radioactivité éphémère.

A côté de ceci se place une supposition, c'est que des corps chimiques déterminés, précisément les éléments auxquels revient la radioactivité, prennent les électrons à l'air environnant d'une manière continue et mettent à profit leur teneur en énergie et en matière pour opérer une transformation en dehors des faits habituels dont le produit est une substance active secondaire, par exemple le thorium X. Malheureusement la possibilité d'une pareille acceptation a disparu depuis qu'Elster et Geitel ont vérifié que chaque corps garde dans un espace vide d'air son énergie rayonnante sans perte. Et comme principalement aucune circonstance extérieure ne semble influencer la valeur constante de l'émanation primaire (3), il ne reste plus d'ailleurs qu'à rechercher la source continue d'énergie rayonnante dans les substances.

Une pareille recherche semble au premier coup d'œil complètement dépourvue de chance d'aboutir.

Hypothèse relative a l'explication de l'émanation permanente. — Nos conceptions sur la constitution de la matière ne sont pas applicables aux atomes et aux molécules. Nous devons sur la foi d'expériences précises considérer les atomes comme les plus petites parties qui entrent dans une combinaison chimique. Avec nos moyens d'investigations on n'est pas encore arrivé à constater la plus petite modification dans les propriétés chimiques des atomes ; ils possèdent le même poids relatif, on peut les séparer de leurs combinaisons et les rapports pondéraux, suivant lesquels les atomes s'unissent pour former une combinaison chimique, sont toujours les mêmes. Ces faits ont permis à Dalton d'établir il y a déjà cent ans la loi des proportions multiples qui est la seule de la chimie qui ait une valeur mathématique sans exception. Toutes les découvertes les plus récentes de la chimie reposent sur cette base.

Maintenant comment cette loi peut-elle s'accorder avec le fait que d'un corps caractérisé comme

(1) La preuve de leur vitesse est leur action. La libre existence d'électrons dans l'atmosphère est seulement possible si ceux-ci possèdent une certaine masse de vitesse.

(2) Elster et Geitel. — *Loc. cit.* et *Ann. der. Phys.*, **1900**, 436 ; Wesendonck. — *Naturwissenchaft Rundschau*, **1902**, 301 ; Pochettino. — Ebenda, 1901, 290 ; Wilson. — *Proc. Royal. Soc.*, **1901**.

(3) Elster et Geitel descendirent avec leur préparation à 852 mètres au-dessous du sol dans une couche des mines de Clausthal et constatèrent que leur radium n'avait rien perdu là en bas de sa puissance rayonnante.

élément le thorium, qui — comme tous les autres corps — obéit à cette loi, on puisse obtenir un corps étranger, se distinguant chimiquement du thorium.

Qu'un élément étranger soit contenu dans le thorium, cela n'a rien d'impossible ; nous avons dû nous rendre compte plusieurs fois que des corps considérés au début comme des éléments chimiques avaient été séparés en divers composants par des méthodes d'analyse perfectionnées ; à notre surprise l'étude des terres rares a montré que ce qu'on appelait tout d'abord l'yttrium se résolvait en un mélange de plus de vingt éléments. Tout ces composants étaient très semblables les uns aux autres et avant tout, ils étaient présents en quantité constante dans la substance d'où on les retirait et il ne se formait rien de nouveau une fois qu'on les avait séparés. Ce phénomène presque incroyable a été observé avec le thorium et l'uranium radioactifs.

Aussi devons-nous — cédant à la nécessité — poursuivre la recherche chimique dans des voies jusqu'ici inconnues afin de satisfaire au moins aux besoins de la cause.

Si d'autres atomes doivent se former aux dépens d'autres atomes, les atomes doivent avant tout ne pas être absolument insécables : accepte-t-on la divisibilité des atomes, on est conduit à l'hypothèse d'une matière originelle, de quelque chose d'élémentaire, avec laquelle les atomes sont formés par groupements.

La physique nous a appris à connaître l'existence des particules que leur dimension laisse bien loin des atomes : les électrons dont nous avons maintes fois parlé. Devons nous reconnaître en eux la matière origine ? — Nous pouvons le faire, car les expériences faites jusqu'ici ne pourraient décider ni pour ni contre une semblable supposition. Si jamais on doit trouver des arguments pour ou contre, la question peut se poser de savoir que l'on ne peut considérer rien comme impossible eu égard aux découvertes faites dans notre domaine.

Des groupements sans nombre que l'on peut former avec les électrons, peu d'entre eux relativement doivent être suffisamment stables pour entrer dans les phénomènes sous leur forme caractéristique. Ce petit nombre se trouvera dans un état d'équilibre pondéral (1) qui fonctionne comme masse atomique.

Une observation de O. N. Witt (2) que nous devons présenter signale que ceux des atomes ou des électrons complexes qui possèdent la plus faible masse montreront plus facilement leur caractère total que ceux qui résultent des gros conglomérats. Witt compare les atomes de grande masse aux grandes planètes qui ne peuvent conserver leur masse originelle bien soudée et en laissent une partie à la façon de la lune, tandis que les petites planètes ne perdent pas de leur masse.

D'après cela les éléments chimiques sont des figures d'autant moins stables que leur poids atomique est plus élevé, donc les deux éléments qui sont les moins stables sont le thorium et l'uranium.

L'atome de thorium, comme celui d'uranium, n'atteint jamais cet état d'équilibre pondéral (inattaquable par nos moyens usuels expérimentaux) qui éveille en nous l'impression d'un atome en repos dans un état invariable ; de la matière originelle (électrons) se trouve émanée qui, par suite de sa grande vitesse, peut se manifester au dehors.

Que ces électrons en mouvement puissent former au dedans des molécules de sels de thorium ou d'uranium d'autres complexes qui soient maintenant séparables à l'aide des réactifs, c'est une chose à laquelle on peut penser. Que ces séparations du thorium et de l'uranium soient différentes c'est de même une idée que l'on peut avoir. — Les échafaudages stables ne seront pas ceux-ci au début, mais ils tendront aussitôt qu'ils seront séparés de la substance mère à un état d'équilibre pondéral dans lequel ils emportent ces groupes d'électrons qui troublent leur état de repos. A la suite de ce processus on a le thorium X radioactif.

Si maintenant d'après les observations de Rutherford le thorium, après la séparation du thorium X, perd au bout de peu de temps son émanation α, ceci prouve seulement que le thorium X est obtenu, avec son excès en électrons de l'émanation α, des ions positifs les plus lourds. Ceux-ci se sont évanouis, mais ils commencent de nouveau à se reformer aux dépens de la masse des électrons en mouvement de l'atome de thorium ; car l'atome est toujours encore trop grand pour arriver à l'état de repos.

Mais que devient l'atome de thorium quand il perd continuellement en masse ? On devrait pouvoir constater une perte de poids une fois l'état d'équilibre pondéral atteint et cela arrivé, n'est-il devenu quelque chose d'autre de l'atome de thorium ?

Nous avons maintenant assez sacrifié de nos idées habituelles à l'explication de ces phénomènes et toujours il se présente de nouveaux problèmes !

A propos de la première question concernant la perte de poids du thorium nous avons une réponse toute prête ; Becquerel a calculé que, en tenant compte de l'extraordinaire petitesse des électrons, il ne faudrait pas moins de 1 000 000 000 d'années pour que le poids d'une substance

---

(1) Voir W. Kaufmann, *Naturw. Rundsch.*, **1901**.

(2) *Prometheus*, **1900**, XI, 558.

radioactive soit diminué de 0,001 gr. Comment pouvons nous supposer pouvoir montrer d'aussi petites différences ! — Admettons que nous puissions reconnaître le 1/1000 de mgr. par pesée nous devrions attendre 1 000 000 d'années avant de pouvoir fournir cette preuve [1].

Nous devons nous contenter avec cela et concéder la possibilité d'une perte de poids lente des substances radioactives.

Mais ce qui provient du thorium, quand il n'est plus radioactif, a donc atteint pour l'élément inactif l'état d'équilibre pondéral, ceci se déduit absolument de notre hypothèse, car un tel thorium n'existe probablement nulle part, et il restera inconnu de nous jusqu'à ce qu'il soit obtenu de poursuivre la séparation du thorium X du thorium, infatigablement jusqu'à ce que le thorium soit devenu inactif d'une manière durable. Cet état se produira de lui-même, et seulement après un temps considérable, parce que le thorium X peut être nouvellement formé quand le thorium X achevé a été enlevé. Il y aurait à penser que le thorium se change constamment en thorium X, de telle sorte que la combinaison d'électrons du thorium X forme la forme stable, limite du thorium. Mais aussi bien qu'il se forme du thorium X, il peut se former un autre atome. Nous sommes déjà bien assez loin dans nos spéculations, nous pouvons cependant encore faire un pas et dire : Les premiers complexes tirés du chaos furent les atomes de grosse masse, l'uranium et le thorium et ceux qui furent encore plus gros, déjà décomposés ; de ceux-ci se sont détachés des électrons complexes de chaque grosseur qui pouvaient plus facilement tendre à un état stable, alors tous nos atomes proviendraient de l'uranium, leur mère, et les matières radio-actives seraient les manifestations de la matière. Nous aurions enfin une marche du développement des atomes à supposer analogue à celui des planètes. C'est presque une constation de cette pensée que ce fait que la pechblende renferme presque tous les éléments. — Mais qui pourrait trancher cette idée ! — Ici la fantaisie de chacun peut se donner carrière.

Si maintenant notre première hypothèse, que nous voulons considérer plus sérieusement que ces spéculations oiseuses, doit être fondée dans la nature, ni l'urane inactif (ou le thorium) ne doivent exister, ni dans le laboratoire il n'est possible d'obtenir ces deux corps à cet état. Mais Crookes aussi bien que Hofmann et Strauss croient avoir obtenu de l'uranium complètement inactif par cristallisation fractionnée de l'oxalate d'uranium. En pensant à la grande difficulté de montrer de si petites différences chimiques par les méthodes analytiques ordinaires on peut supposer que — dans le cas où l'uranium inactif existe réellement — celui-ci se distingue de l'uranium radioactif, s'il est reconnaissable, difficilement. Avant tout, le poids atomique de l'uranium inactif devrait être différent de celui de l'uranium actif. Peut-être est-il seulement moitié aussi gros. Nous devrons alors attendre que l'expérience ait tranché définitivement.

Comme complément de nos hypothèses on doit mentionner les considérations théoriques que Geoffrey Martin [2] a reliées aux observations de Crookes, Thomson, Becquerel, Curie, etc.

La radioactivité est d'après Martin une propriété générale de tous les corps. Elle constitue une différence quantitative entre les manifestations des corps dits radioactifs et les autres éléments. Ceux-ci disposent d'une provision d'énergie par suite de leur poids atomique élevé, qui les rend incapables, à la température ordinaire, d'émettre des rayons de Becquerel, tandis que les autres éléments doivent être excités par un apport de chaleur plus ou moins grand pour devenir radio-actifs. Cette conception a été confirmée par le fait que les corps chauds (les flammes) déchargent l'électroscope tout comme les substances radio-actives. Tous les atomes peuvent donc, sous des conditions déterminées, se diviser en électrons positifs ou négatifs et particules inactives.

*
* *

Nous sommes à la fin de notre exposition. — On ne devra pas s'attendre à ce que les hypothèses exposées plus haut aient apporté une solution définitive et la seule possible de notre problème, même si des recherches ultérieures venaient décider à notre avantage. Mais dans la forme générale, dans laquelle elles ont été développées, elles nous ont conduit à ce que nous souhaitions : elles ont donné une explication pour la manifestation ni trop restreinte ni trop accélérée de force et de matière d'un corps connu.

Il y avait deux lois fondamentales de la nature que nous désirions sauver d'une chûte commune retentissante : la loi de la conservation de l'énergie et l'hypothèse atomique.

Quel est le résultat maintenant de nos efforts ? — Le souci pour la loi de l'énergie n'était pas fondé, il a été mis à l'épreuve. — Les matières radioactives semblent tirer leur énergie extérieure de rien ; nous en trouvons la cause dans la présence des électrons en mouvement. Nous imaginons-nous cette source intarissable et devons-nous reconnaître que pour les corps radioactifs, un temps viendra où leur force rayonnante s'arrêtera et cessera définitivement.

---

(1) A l'aide de la microbalance de Salvioni ceci doit être possible *Naturw. Rundschau*, **1902**, 504.
(2) *Chemical News*, **1902**, t. LXXXV, 205.

Mais où prendrions-nous le moyen de défendre la loi de la conservation de l'énergie et de la consolider ?

Nous avons employé un matériel ayant une valeur, peut-être trop coûteux, car sur les frais de l'hypothèse atomique la loi de l'énergie était à défendre, nous l'avons renversé avec les pierres même de l'édifice atomique. Les solides atomes ont du être brisés et d'abord de leurs débris, les électrons, les actions des substances radioactives pourraient être reconnues et être expliquées sur la base de la loi de l'énergie.

Et encore pour sauver la loi de l'énergie un second coup dangereux est nécessaire contre l'édifice atomique : les atomes ne sont pas seulement non insécables, mais ils perdent continuellement de leur masse.

Nous pourrions nous contenter ainsi, par impossible, de nous attrister sur les débris de l'hypothèse atomique, sans faire l'expérience de produire un remplaçant pour le disparu.

Nous chercherons à réédifier l'édifice atomique, seulement avec la différence que nous emploierons maintenant un autre matériel. Nos atomes sont brisés, mais nous avons produit les électrons de leurs débris. Ceux-ci seront nos pierres de l'édifice.

L'hypothèse présentée comme rigoureuse, que les atomes sont les complexes à poids égaux des électrons, ne fera pas tomber sans difficulté ceux-ci, de même cette indivisibilité relative et inaltérabilité dans leurs propriétés chimiques qui caractérisent l'atome. — Les atomes sont relativement insécables, par rapport aux molécules qui sont divisibles ; celles-ci peuvent être séparées par des réactifs chimiques, mais les atomes, au moins par un moyen connu, ne le sont pas. Si maintenant les atomes à la vérité sont divisibles ou non, cela est sans conséquence pour le chimiste ; il lui suffit que, lorsqu'il le sait, ils se comportent comme un tout indivisible dans les réactions et les déterminations.

Mais comment cela se tient-il avec la prétendue diminution de leur masse, de leur destruction régulière ? — Aussi passons-nous sur cette difficulté. Il a été montré qu'il faut un milliard d'années pour que dans l'atome d'uranium, le plus destructible, on constate un perte de 1 milligramme. Nous sommes donc hors d'état de nous rendre compte de changements aussi faibles dans le poids relatif de l'atome. Et avec cette perte de poids ira de même la variation présumée des propriétés de l'atome. Comme nous ne pourrons vérifier. avec nos moyens, ni l'un ni l'autre, ces modifications n'auront pour nous aucun intérêt pratique.

Pour le chimiste, son hypothèse atomique tirée de faits innombrables restera aussi longtemps le même moyen indispensable, jusqu'à ce que, avec l'aide de ses méthodes de travail, il puisse dévoiler chaque contradiction avec le principe de l'énergie qui pourrait être provoquée par l'action de la matière radioactive.

Nous arrivons enfin à cette remarquable conclusion : *que l'hypothèse atomique dans sa forme originelle est théoriquement attaquable, quoiqu'elle peut pratiquement conserver sa valeur pour longtemps.*

Et en considération des difficultés que devraient présenter pour l'expérience de réunir l'obtention de nouveaux éléments avec l'hypothèse atomique, nous pourrons approuver tout à fait ce résultat.

Expériences sur la radioactivité et sur l'obtention de l'hélium au moyen du radium

Par MM. **William Ramsay et Frederick Soddy**

(*Chemical News*, 100, 1903)

I. — Expériences sur la radioactivité des gaz inertes de l'atmosphère

Récemment, dans ces dernières années, de nombreuses recherches ont été faites par Elster et Geitel, Wilson, Strutt, Rutherford, Cooke, Allen et d'autres sur l'ionisation spontanée des gaz de l'atmosphère et sur la radioactivité qu'on peut en obtenir. Il devint intéressant de s'assurer si les gaz mono-atomiques inertes de l'atmosphère ont une part quelconque dans ces phénomènes. Dans ce but on employa un petit électroscope contenu dans un tube de verre d'environ 20 centimètres cubes de capacité, recouvert à l'intérieur avec une feuille d'étain. Une fois chargé, si l'on fait le vide, l'électroscope garde sa charge pendant trente six heures sans diminution. L'admission de l'air cause une décharge lente. Dans des expériences semblables avec l'hélium, le néon, l'argon, le crypton et le xénon (ce dernier mélangé d'oxygène), la rapidité de la décharge était propor-

tionnelle à la densité et à la pression du gaz. Ceci montre que les gaz n'ont aucune radioactivité spéciale propre, et s'accorde avec l'explication déjà donnée par ces expérimentateurs, cités plus haut, que le pouvoir déchargeant de l'air est causé par la radioactivité étrangère.

Des expériences ont été faites aussi avec les résidus laissés après que l'air liquéfié eût été entièrement évaporé, avec le même résultat ; aucune augmentation du pouvoir de décharge n'est produite par la concentration d'une radioactivité possible personnelle à l'atmosphère.

II. — Expériences sur la nature de l'émanation radioactive du radium

Le mot émanation employé primitivement par Boyle (émanations substantielles des corps célestes) fut ressuscité par Rutherford pour désigner des substances définies, d'une nature gazeuse, continuellement émises par d'autres substances. Le terme fut aussi employé par Russell (émanation du peroxyde d'hydrogène), à peu près dans le même sens. Si l'adjectif radioactif est ajouté, le phénomène de Rutherford est spécifié et séparé du phénomène observé par Russell. Dans cette partie nous nous occupons des émanations ou gaz radioactifs émanés du radium. Rutherford et Soddy firent des recherches sur l'émanation du thorium (1) et sur l'émanation du radium, ils arrivèrent à la conclusion que ces émanations sont des gaz inertes qui supportent l'action des corps réagissant d'une manière non observée jusqu'ici, excepté pour ceux de la famille de l'argon. On arriva à cette conclusion parce que les émanations du thorium et du radium pouvaient passer sans altération à la chaleur du rouge sur de la mousse de platine et de palladium, du chromate de plomb, de la poudre de zinc et de la poudre de magnésium.

Nous avons trouvé depuis que l'émanation du radium supporte l'action prolongée de l'étincelle en présence d'oxygène et d'alcali, et aussi, durant plusieurs heures, l'action d'un mélange chaud de chaux et de poudre de magnésium. Le pouvoir de décharge se maintient inaltéré après ce traitement et, étant donné qu'une quantité considérable de radium avait été employée, il fût possible d'employer l'auto-luminosité du gaz comme une démonstration optique de sa persistance.

Dans une expérience dans laquelle le gaz émané, mélangé avec de l'oxygène, avait été soumis à l'action de l'étincelle pendant plusieurs heures, en présence d'alcalis, une petite fraction du mélange total fut trouvée, déchargeant instantanément un électroscope. De la quantité principale du gaz, l'oxygène fût extrait par du phosphore fondu, et il ne resta aucun résidu visible. Quand toutefois un autre gaz fut introduit, de façon à venir en contact avec l'extrémité supérieure du tube, puis enlevé, on retrouva la matière sous une forme inaltérée. Il en résulte par conséquent que le phosphore brûlant dans l'oxygène et l'action du passage de l'étincelle, en présence d'oxygène, ne produisent aucun effet sur le gaz, du moins en ce qui concerne ce que l'on peut voir d'après ses propriétés radioactives.

Les expériences avec le magnésium et la chaux furent plus strictement quantitatives. La méthode pour essayer le gaz, avant et après l'action des corps réagissant, consistait à prendre 1/2 000 du mélange fait avec de l'air et, après l'avoir introduit dans un électroscope, de mesurer la rapidité de la décharge. Le tube, contenant le magnésium et la chaux brillait beaucoup quand le mélange d'air et d'émanation était introduit, et il était maintenu au rouge pendant trois heures. Le gaz fut alors enlevé et balayé par un courant d'hydrogène, puis dilué avec de l'air et essayé à nouveau. On trouva que le pouvoir de décharge du gaz n'était pas du tout altéré par ce traitement.

Cette émanation peut ê're traitée comme si c'était un gaz ; on peut l'extraire au moyen d'une pompe de Töpler et on peut en opérer la condensation dans un tube en U plongeant dans l'air liquide. Quand la condensation a eu lieu, on peut, au moyen d'un autre gaz, en opérer le déplacement, et ce nouveau gaz pompé ne possède aucun pouvoir déchargeant. Le passage de l'émanation de place en place, dans des tubes de verre, peut être suivi à l'œil dans une pièce obscure. En plaçant un robinet d'arrêt entre un tube contenant l'émanation et la pompe on peut se rendre compte du passage lent dans le tube capillaire ; le passage rapide dans des tubes plus grands, le retard à travers la masse d'anhydride phosphorique et la diffusion soudaine dans le réservoir de la pompe sont également sensibles. Quand on effectue une compression la luminosité augmente et, quand une bulle sortit du tube capillaire, on pût voir qu'elle était extrêmement lumineuse. Les particularités que laisse sur le verre l'émanation après y avoir séjourné purent être observées. Quand l'émanation reste pendant un temps assez court avec le verre la radio-activité développée dure un temps assez court, mais lorsque l'émanation a été enfermée pendant un temps asssez long, la radioactivité développée se perd plus lentement.

L'émanation occasionne des changements chimiques d'une manière semblable dans les sels de

(1) *Philosoph. Mag.*, 1902, 580.
(2) *Loc. cit.*, 1903, 457.

radium eux-mêmes. L'émanation extraite de 50 milligrammes de bromure de radium, après dissolution dans l'eau, enfermée dans un tube de verre contenant de l'oxygène sur le mercure, rend le verre distinctement violet en une seule nuit. Humide, le mercure se recouvre d'une pellicule d'oxyde rouge, mais sec il reste inaltéré. Un mélange de l'émanation avec de l'oxygène donne de l'anhydride carbonique quand on le fait passer à travers un robinet lubrifié.

III. — Apparition de l'hélium dans les gaz dégagés du bromure de radium

Le gaz dégagé de 20 milligrammes de bromure de radium pur (qui avait, nous a-t-on dit, trois mois de préparation) par sa dissolution dans l'eau, et qui consistait principalement en hydrogène et en oxygène (1), fut examiné particulièrement au point de vue de l'hélium, l'hydrogène et l'oxygène ayant été enlevés par contact avec une spirale de cuivre, chauffée au rouge et partiellement oxydée ; la vapeur d'eau résultante fût absorbée par de l'anhydride phosphorique. Le gaz se dégageait dans un tube où l'on avait fait le vide ; il montrait le spectre de l'anhydride carbonique. Le tube à vide était relié avec un petit tube en U, refroidi par de l'air liquide ; ceci réduisait considérablement la luminosité du spectre de l'acide carbonique et alors la ligne D_3 de l'hélium apparaissait. La coïncidence était confirmée en envoyant dans le spectroscope le spectre de l'hélium à travers le prisme de comparaison. On voyait que la coïncidence avait lieu parfaitement au maximum à une demi-unité d'Angström près.

L'expérience fut répétée soigneusement dans un appareil de verre, qui n'avait pas encore servi, avec 30 milligrammes de bromure de radium, ayant probablement quatre ou cinq mois de date, et prêté obligeamment par le professeur Rutherford. On fit passer les gaz dégagés à travers un tube en U refroidi avant d'arriver au tube à vide, ce qui empêchait complètement le passage de l'anhydride carbonique et de l'émanation. On obtint le spectre de l'hélium et l'on vit pratiquement toutes les raies y compris celles à 6 677, 5 876, 5 016, 4 932, 4 713 et 4 472. Il y avait également trois lignes de longueur d'onde approximative ; 6 180, 5 695, 5 455 qui n'ont pû encore être identifiées. Dans les deux occasions suivantes les gaz extraits de deux solutions de bromure de radium furent mélangés, après quatre jours d'accumulation (ce qui se montait à peu près à 2,5 cc. dans chaque cas) et furent examinés d'une façon semblable. On ne put découvrir la raie D_3 de l'hélium. Il peut toutefois être bon de signaler la composition trouvée pour les gaz continuellement dégagés par une solution de radium, car il semblait vraisemblable que le grand excédent d'hydrogène, sur la quantité voulue pour obtenir de l'eau, montrée dans l'analyse donnée par Bödlander (2), pouvait être due à la grande solubilité de l'oxygène. Dans notre analyse les gaz furent extraits à la pompe et ils donnèrent le premier 28,6 et le second 29,2 % d'oxygène. Le léger excès d'hydrogène est sans aucun doute dû à l'action de l'oxygène sur la graisse des robinets. La rapidité de production de ces gaz est d'environ 0,5 cc. par jour pour 50 milligrammes de bromure de radium, ce qui est environ deux fois plus que ne l'a trouvé Bödlander.

IV. — Production de l'hélium par l'émanation de radium

La quantité maxima d'émanation obtenue de 50 milligrammes de bromure de radium fut transportée au moyen d'un courant d'oxygène dans un tube en U, refroidi par l'air liquide, et ce dernier fut extrait au moyen d'une pompe. Elle fut alors enlevée et balayée par une quantité faible d'oxygène qui fut de nouveau enlevée par la pompe. Le tube à vide soudé au tube en U, après avoir enlevé l'air liquide, ne montra aucune trace d'hélium ; le spectre apparaissant semblait nouveau, probablement celui de l'émanation. Ceci n'a pas été encore complètement examiné et nous espérons bientôt publier de nouveaux détails. Après être resté en tel état du 17 au 21 courant le spectre de l'hélium apparut et des lignes caractéristiques furent observées identiques en position à celles d'un tube d'hélium dont le spectre était jeté dans le champ de vision au même moment. Le 22 courant les raies jaunes, vertes, les deux bleues, la violette furent aperçues et, en outre, les trois nouvelles lignes présentes dans le spectre de l'hélium provenant du radium. Une expérience confirmative donna des résultats identiques.

(1) Giesel. — *Ber. deutsch. Ges.*, 1903, 347
(2) *Loc. cit.*

Recherches récentes sur la radioactivité

Par **M. P. Curie**

Ce mémoire (1) paru après celui du Dr Köthner, que nous avons reproduit intégralement, renferme également de très intéressantes considérations. Comme une partie des points que l'auteur envisage a déjà été examinée nous ne donnerons de ce travail que les paragraphes contenant des vues différentes de celles qui ont été exposées plus haut ou qui sont le résultat d'expériences tout à fait récentes.

I. — Substances radioactives

Nouvelles substances radioactives. — Mme Curie a recherché en 1898 si parmi les corps simples alors connus il y en avait d'autres doués de propriétés radioactives ; elle n'a pu trouver aucune substance donnant un rayonnement notable, et elle a pu conclure que les propriétés radioactives des corps simples sont au moins 100 fois plus faibles que celles de l'uranium et du thorium. Elle a trouvé, au contraire, que certains minéraux contenant de l'uranium (la pechblende, la chalcolite, la carnotite) sont *plus actifs* que l'uranium métallique ; l'activité de ces minéraux ne pouvait donc être attribuée ni uniquement à l'uranium, ni aux autres corps simples connus. Cette découverte a été fertile en résultats nouveaux. Nous avons établi, Mme Curie et moi, dans un travail fait en commun que la pechblende renferme des substances radioactives nouvelles, et nous avons supposé que ces substances contiennent des éléments chimiques nouveaux.

On connaît actuellement avec certitude trois substances nouvelles fortement radioactives : le *polonium* qui se trouve dans le bismuth que l'on extrait des minerais d'urane, le *radium* (2) qui se trouve dans le baryum de même provenance, et l'*actinium* qui a été trouvé par M. Debierne dans les terres rares retirées du même minerai. Toutes ces trois substances se trouvent dans les minerais d'urane en quantité infinitésimale, et toutes les trois possèdent une radioactivité environ un million de fois plus grande que celle de l'uranium et du thorium.

Récemment M. Giesel et M. Hoffman ont signalé la présence dans les minerais d'urane d'une 4e substance fortement radioactive qui aurait des propriétés chimiques analogues à celles du plomb ; d'après les publications qui ont paru jusqu'ici je n'ai pu me faire une opinion sur la nature de cette substance.

On peut se demander si la radioactivité est une propriété générale de la matière. Cette question ne peut actuellement être considérée comme résolue. Les recherches de Mme Curie ont prouvé que les diverses substances connues ne possèdent pas de radioactivité atomique qui atteigne le centième de la radioactivité de l'uranium et du thorium. — D'autre part, certaines réactions chimiques peuvent donner naissance à la création d'ions conducteurs de l'électricité sans que la substance active présente le caractère de radioactivité atomique. C'est ainsi que le phosphore blanc en s'oxydant rend l'air qui l'entoure conducteur de l'électricité, tandis que le phosphore rouge et les phosphates ne se montrent nullement radioactifs.

Des expériences déjà anciennes (Russel, Colson, Lengyel) montrent que certains corps agissent à la longue sur les plaques photographiques. Il est possible qu'une partie de ces phénomènes soit due à la radioactivité, mais on n'a à ce sujet aucune certitude. Des travaux récents (Mac Lennan et Burton, Strutt, Lester Cooke) conduiraient pourtant à supposer que la radioactivité appartient à toutes les substances à un degré extrêmement faible. L'identité de ces phénomènes très faibles avec les phénomènes de radioactivité atomique ne peut encore être considérée comme certaine.

Radium. — De toutes les substances fortement radioactives, le radium est la seule pour laquelle on ait réussi à prouver qu'elle constitue un élément nouveau. Le radium possède un spectre caractéristique dont la découverte et la première étude sont dues à Demarçay, et qui a été étudié depuis par MM. Runge et Precht et Crookes. Le radium est un élément qui vient se placer dans la série des métaux alcalinoterreux à la suite du baryum ; son poids atomique déterminé par Mme Curie est égal à 225.

Le radium a été retiré jusqu'à présent d'un résidu de la fabrication qui a pour but d'extraire l'urane de son minerai (la pechblende). Ce résidu contient par tonne 2 à 3 décigrammes de radium. On commence par extraire d'une tonne de résidu 10 à 15 kilogrammes de sel de baryum radifère, d'où l'on retire ensuite le sel de radium par des cristallisations fractionnées (avec le

(1) *Journal de Chimie physique*, 1903, I, 409.
(2) Découvert par M. et Mme Curie et M. Bémont.

chlorure ou le bromure), les cristaux qui se déposent dans une solution étant plus riches en radium que le sel qui reste dans la liqueur.

On peut mesurer l'activité radiante d'un sel de radium à diverses époques à partir du moment où on a fait cristalliser le sel et où on l'a séché à l'étuve. On constate que l'activité a une certaine valeur initiale, puis elle augmente en fonction du temps, d'abord rapidement, puis de plus en plus lentement; elle tend asymptotiquement vers une valeur limite qui est environ 5 fois plus forte que l'activité initiale. L'activité reste ensuite invariable pendant des années, si on laisse le sel dans un état invariable.

Polonium. — Le polonium est, au contraire, un corps qui perd lentement sa radioactivité à partir du moment où il a été séparé du minerai d'urane qui le contenait. Après quelques années la radioactivité du polonium a presque complètement disparu. Le polonium se comporte donc comme un corps instable. On n'a pas encore pu démontrer que le polonium est un élément nouveau, distinct du bismuth ordinaire.

On peut concentrer le polonium par fractionnement en précipitant par l'eau le sous nitrate de bismuth à polonium, en solution acide; la partie précipitée est la plus active. On peut aussi faire une précipitation partielle d'une solution chlorhydrique très acide par l'hydrogène sulfuré ; le polonium se concentre dans les sulfures précipités. Ces procédés de fractionnement sont pénibles, parce que les produits précipités ne se redissolvent que difficilement. M. Marckwald concentre l'activité en plongeant une baguette de bismuth dans une solution de bismuth à polonium ; une couche de métal extrêmement actif se dépose sur la baguette.

Actinium. — La concentration de l'actinium est encore plus pénible que celle du polonium. Les sels solides renfermant de l'actinium, possèdent une radioactivité qui reste complètement invariable dans l'espace de plusieurs années.

II. — Rayonnement des corps radioactifs

Phosphorescence des corps sous l'action des rayons de Becquerel. Lumière émise par les sels de radium. Coloration des corps par l'action des rayons. — Le rayonnement du radium provoque la phosphorescence d'un grand nombre de corps : sels alcalins et alcalinoterreux, sulfate d'uranyle et de potassium, matières organiques, coton, papier, sulfate de cinchonine, peau, verre, quartz, etc. Les corps les plus sensibles sont le platinocyanure de baryum, la willémite (silicate de zinc), le sulfure de zinc de Sidot, le diamant, Avec les rayons β pénétrants, la willémite et le platinocyanure sont les corps les plus sensibles, tandis qu'avec les rayons α on a avantage à employer le sulfure de zinc phosphorescent.

Les substances phosphorescentes sont altérées par l'action prolongée des rayons du radium ; elles deviennent alors moins excitables et sont moins lumineuses sous l'action des rayons. En même temps ces corps changent de teinte et se colorent. Le verre se colore en violet et en noir ou en brun ; les sels alcalins se colorent en jaune, en vert ou en bleu ; le quartz transparent devient du quartz enfumé ; la topaze incolore devient jaune orangé, etc. Le verre coloré par le radium est *thermoluminescent* ; en le chauffant vers 500° on le voit émettre de la lumière ; en même temps, il se décolore et revient à son état primitif ; il est alors susceptible d'être coloré à nouveau par l'action des rayons du radium.

Les sels de radium sont spontanément lumineux. On peut admettre qu'ils se rendent eux mêmes phosphorescents par l'action des rayons de Becquerel qu'ils émettent. Le chlorure et le bromure de radium anhydres sont les sels qui donnent la luminosité la plus intense. On peut en obtenir d'assez lumineux pour que la lumière puisse se voir en plein jour. La lumière émise par les sels de radium rappelle comme teinte celle du ver luisant (lampyre). La luminosité des sels de radium diminue avec le temps sans jamais disparaître complètement, et en même temps les sels d'abord incolores se colorent en gris, en jaune ou en violet.

III. — Chaleur dégagée par les sels de radium

Les sels de radium dégagent continuellement de la chaleur. Ce dégagement est assez fort pour qu'on puisse le montrer par une expérience grossière, faite à l'aide de deux thermomètres à mercure ordinaires. On utilise deux vases isolateurs thermiques à vide identiques entre eux. Dans l'un de ces vases on place une ampoule de verre contenant 7 décigrammes de bromure de radium pur ; dans le deuxième vase on place une ampoule de verre qui contient une substance inactive quelconque, par exemple du chlorure de baryum. La température de chaque enceinte est indiquée par un thermomètre dont le réservoir est placé au voisinage immédiat de l'ampoule. L'ouverture des isolateurs est fermée par du coton. Dans ces conditions, le thermomètre qui se trouve dans le même vase que le radium, indique constamment une température supérieure de 3° à celle indiquée par l'autre thermomètre.

On peut évaluer la quantité de chaleur dégagée par le radium à l'aide du calorimètre à glace de Bunsen. En plaçant dans le calorimètre une ampoule de verre qui contient le sel de radium, on constate un apport continu de chaleur qui s'arrête dès que l'on éloigne le radium. La mesure faite avec un sel de radium préparé depuis longtemps montre que chaque gramme de radium dégage 80 petites calories pendant chaque heure. Le radium dégage donc pendant chaque heure une quantité de chaleur suffisante pour fondre son poids de glace. Cependant le sel de radium utilisé semble rester toujours dans le même état, et du reste aucune réaction chimique ordinaire ne pourrait être invoquée pour expliquer un pareil dégagement continu de chaleur.

On constate encore qu'un sel de radium qui vient d'être préparé dégage une quantité de chaleur relativement faible. La chaleur dégagée en un temps donné augmente ensuite continuellement et tend vers une valeur déterminée qui n'est pas encore tout à fait atteinte au bout d'un mois.

Quand on dissout dans l'eau un sel de radium et que l'on enferme la solution dans un tube scellé, la quantité de chaleur dégagée par la solution est d'abord faible ; elle augmente ensuite et tend à devenir constante au bout d'un mois. Quand l'état limite est atteint, le sel de radium enfermé en tube scellé dégage la même quantité de chaleur à l'état solide et à l'état de dissolution.

On peut encore évaluer la chaleur dégagée par le radium à diverses températures en l'utilisant pour faire bouillir un gaz liquéfié et en mesurant le volume du gaz qui se dégage. On peut faire l'expérience avec le chlorure de méthyle (— 21°).

L'expérience a été faite aussi par M. le professeur Dewar et par moi avec l'oxygène liquide à (— 180°) et l'hydrogène liquide (— 252°). Ce dernier corps convient particulièrement bien pour réaliser l'expérience : Un tube fermé à la partie inférieure et entouré d'un isolateur à vide de Dewar, contient un peu d'hydrogène liquide ; un tube de dégagement permet de recueillir le gaz dans une éprouvette graduée, remplie d'eau. Le tube et son isolateur plongent tous deux dans un bain d'hydrogène liquide. Dans ces conditions aucun dégagement gazeux ne se produit dans le tube. Lorsque l'on place une ampoule contenant 7 décigrammes de bromure de radium dans l'hydrogène du tube, il se fait un dégagement continu de gaz hydrogène, et l'on recueille 73 centimètres cubes de gaz par minute. (Le bromure de radium était préparé depuis 10 jours seulement).

IV. — Sur la radioactivité induite et les émanations radioactives

Condensation des émanations du radium et du thorium. — MM. Rutherford et Soddy ont découvert que les émanations du radium et du thorium se condensent à la température de l'air liquide. Un courant d'air chargé d'émanation perd ses propriétés radioactives en traversant un serpentin plongé dans l'air liquide. Les émanations restent condensées dans le serpentin ; elles se retrouvent à l'état gazeux quand on réchauffe celui ci. L'émanation du radium se condense à — 150°, celle du thorium se condense à une température comprise entre — 100° et — 150°. On peut faire l'expérience suivante : Deux réservoirs de verre, l'un gros, l'autre petit, communiquent ensemble ; ils sont remplis de gaz activé par le radium. On plonge le petit réservoir dans l'air liquide. Le gros réservoir devient alors rapidement inactif, pendant que toute l'activité va se concentrer dans le petit réservoir Si l'on supprime alors la communication entre les deux réservoirs et que l'on retire le petit réservoir de l'air liquide, on voit que le grand réservoir n'est pas lumineux, tandis que le petit est plus lumineux qu'au début de l'expérience. L'expérience est très brillante si l'on a eu soin d'enduire les parois internes des réservoirs avec du sulfure de zinc phosphorescent.

Quand on chauffe au rouge un fil de platine activé par le thorium ou le radium, ce fil perd la plus grande partie de son activité. Mlle Fanny Cook Gates a montré que cette radioactivité se transporte sur les corps solides froids placés dans le voisinage du fil ; elle distille en quelque sorte à une température assez élevée, en passant par la forme intermédiaire d'une émanation gazeuse. La radioactivité induite des corps solides serait donc analogue à une émanation condensée.

Activité induite par le séjour des corps à l'état dissous dans une solution radioactive. Uranium X. Thorium X. — Certains corps sont activés temporairement quand ils ont séjourné dans une même dissolution avec des corps radioactifs. M. Giesel et Mme Curie ont ainsi préparé du bismuth actif en dissolvant un sel de bismuth dans une solution de sel de radium. M. Debierne a activé de même un sel de baryum dans une solution d'un sel d'actinium ; le sel de baryum ainsi activé présentait certaines analogies avec les sels de radium et se fractionnait de la même façon ; par cristallisation du chlorure l'activité se concentrait dans le sel qui s'était déposé.

On parvient aussi par divers procédés à diviser l'activité de l'uranium au moyen de précipitations chimiques (Crookes, Soddy, Rutherford et Grier, Debierne, Becquerel). On ajoute, par exemple, du chlorure de baryum à une solution d'azotate d'uranyle, et on précipite le baryum à l'état de sulfate en ajoutant un peu d'acide sulfurique. Le sulfate de baryum précipité, séparé et

séché est radioactif ; il a entraîné une partie de l'activité de l'uranium, car le sel d'urane retiré de la solution évaporée à sec se montre moins actif qu'avant d'avoir subi cette opération. Mais, au bout de quelques mois, le sulfate de baryum a perdu sa radioactivité, tandis que le sel d'urane a repris ses propriétés primitives. On peut admettre que le sel de baryum s'était activé au contact de l'uranium, ou encore qu'il a entraîné sous une forme spéciale une partie de l'activité de celui-ci (uranium X de Crookes).

MM. Rutherford et Soddy ont montré que si on précipite le nitrate de thorium par l'ammoniaque, l'oxyde de thorium précipité est moins actif que l'oxyde de thorium ordinaire. En revanche, la liqueur d'où il a été précipité est radioactive, et en l'évaporant à sec, on obtient un résidu très petit, mais 2 500 fois plus actif que la thorine (ils appellent *thorium X* le corps radioactif de ce résidu). Au bout de quelques semaines, le résidu a perdu son activité, le thorium X a disparu, et la thorine précipitée a, au contraire, repris son activité normale. De plus, tant que le thorium X existe, il émet en abondance l'*émanation du thorium*.

MM. Rutherford et Soddy admettent que l'uranium X et le thorium X sont des produits intermédiaires de la désagrégation de l'uranium et du thorium. Le thorium, par exemple, produirait d'une façon continue le thorium X, qui se désagrégerait en donnant l'émanation du thorium, laquelle se transformerait à son tour en activité induite.

Conductibilite de l'air atmosphérique. Emanation et radioactivité induite à la surface du sol. — MM. Elster et Geitel d'une part, M. Wilson d'autre part, ont montré que l'air atmosphérique conduit toujours légèrement l'électricité ; cet air est toujours légèrement ionisé. Cette ionisation semble due à des causes multiples. D'après les travaux de MM. Elster et Geitel, l'air atmosphérique renferme toujours en très petite proportion une émanation analogue à celle émise par les corps radioactifs. Des fils métalliques tendus dans l'air et maintenus à un potentiel négatif élevé, s'activent sous l'influence de cette émanation. Au sommet des montagnes l'air atmosphérique contient plus d'émanation que dans la plaine ou au bord de la mer. L'air des caves et cavernes est particulièrement chargé d'émanation. On obtient encore de l'air très riche en émanation, en aspirant au moyen d'un tube enfoncé dans le sol, l'air qui y est contenu. L'air extrait de certaines eaux minérales renferme de l'émanation, tandis que l'air contenu dans l'eau de la mer et des rivières en est à peu près exempt.

La conductibilité de l'air atmosphérique est encore probablement due en partie à des radiations très pénétrantes qui traversent l'espace et dont l'origine est inconnue. Enfin il est probable que tous les corps sont légèrement radioactifs, et que ceux qui sont à la surface du sol agissent pour rendre l'air qui les entoure conducteur de l'électricité.

Nature de l'émanation. — Suivant M. Rutherford, l'émanation d'un corps radioactif est un gaz matériel radioactif qui s'échappe de ce corps. En effet, à bien des points de vue l'émanation du radium se comporte comme un gaz.

Quand on met en communication deux réservoirs en verre dont l'un contient de l'émanation tandis que l'autre n'en contient pas, l'émanation se diffuse dans le deuxième réservoir, et quand l'équilibre est établi, on constate que l'émanation s'est partagée entre les deux réservoirs dans le rapport des volumes. On peut encore porter un des deux réservoirs à 350°, pendant que l'autre reste à la température ambiante, et on constate que dans ce cas encore l'émanation se partage entre les deux réservoirs comme le ferait un gaz parfait obéissant aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac.

Nous avons vu aussi que l'émanation du radium se diffuse dans l'air suivant la loi de diffusion des gaz, et avec un coefficient de diffusion comparable à celui de l'acide carbonique. Enfin, les émanations du radium et du thorium se condensent à basse température comme des gaz liquéfiables.

Toutefois il convient de rappeler que l'on n'a pu observer jusqu'ici aucune pression due à l'émanation, et on n'a pas davantage constaté par une pesée la présence d'un gaz matériel. Toutes nos connaissances relatives aux propriétés de l'émanation résultent de mesures de radioactivité. On n'a pas encore non plus constaté avec certitude la production d'un spectre caractéritisque dû à l'émanation.

L'émanation ne saurait d'ailleurs être considérée comme un gaz matériel ordinaire, puisqu'elle disparaît spontanément d'un tube scellé qui la contient, et que la vitesse de disparition est absolument indépendante des conditions de l'expérience, en particulier de la température.

Il est fort curieux que les nombreuses tentatives faites dans des conditions très variées, pour obtenir des réactions chimiques avec les émanations, sont restées infructueuses. Pour expliquer ce fait, M. Rutherford admet que les émanations sont des gaz de la famille de l'argon.

Voici encore quelques faits difficiles à interpréter : l'émanation du radium se condense à — 150°. Or à — 153° on peut, d'après Rutherford, faire passer un courant d'air continu sur l'émanation liquéfiée sans l'entraîner. Cependant la quantité d'émanation condensée doit être bien faible, et s'il existait la moindre tension de vapeur à — 153°, l'émanation ne tarderait pas à se vaporiser dans un courant d'air. De plus, la température de condensation par refroidisse-

ment devrait être fonction de la quantité d'émanation contenue dans un volume d'air donné, ce qui n'a pas été signalé.

Nous avons trouvé, M. Debierne et moi, que l'émanation passe avec une facilité extrême à travers les trous ou les fissures les plus ténues des corps solides, alors que dans les mêmes conditions les gaz matériels ordinaires ne peuvent circuler qu'avec une très grande lenteur.

M. Rutherford suppose que le radium se détruit spontanément, et que l'émanation est un des produits de sa désagrégation. Nous avons observé, M. Debierne et moi, qu'un sel de radium solide active assez rapidement par l'émanation qu'il dégage, les parois d'un réservoir rempli d'air qui le renferme. Au contraire, si l'on a fait un vide très parfait dans le réservoir, l'activation ne se produit qu'avec une lenteur extrême ; elle réapparait d'ailleurs très rapidement dès qu'on a laissé rentrer un gaz. Cependant l'émanation se propage bien plus rapidement dans un gaz à très basse pression que dans le même gaz à la pression atmosphérique. On est donc conduit à admettre que dans le vide l'émanation éprouve une difficulté particulière à s'échapper du radium.

Dégagement de gaz par les sels de radium. Production d'hélium. — M. Giesel a remarqué que les solutions de bromure de radium dégagent constamment des gaz. Ces gaz sont formés principalement d'hydrogène et d'oxygène, la proportion relative étant la même que pour l'eau ; ils peuvent donc provenir de la décomposition de l'eau de la solution. Mais MM. Ramsay et Soddy ont de plus reconnu dans ces gaz la présence constante d'une petite quantité d'hélium qu'ils ont pu caractériser par son spectre obtenu au moyen d'un tube de Geissler. Les raies de l'hélium étaient aussi accompagnées de trois raies inconnues (1).

Un sel solide de radium dégage aussi constamment des gaz capables de produire une pression dans un tube fermé On peut attribuer à ces dégagements gazeux deux accidents qui se sont produits dans mes expériences. Une ampoule de verre mince scellée, presque complètement remplie de bromure de radium bien sec, a fait explosion sous l'effet d'un faible échauffement. Une explosion s'est produite aussi avec du chlorure de radium sec que j'ai soumis *dans le vide* à un échauffement assez rapide à 300° ; dans ce cas se sont les fragments du sel solide remplis de gaz occlus qui semblent avoir fait explosion.

Au moment où on dissout dans l'eau un sel solide de radium préparé depuis longtemps, on constate un abondant dégagement de gaz.

La production spontanée d'hélium dans un tube scellé qui renferme du radium est évidemment un fait nouveau d'une importance fondamentale. MM. Ramsay et Soddy ont de plus accumulé de l'émanation de radium et l'ont enfermée avec de l'oxygène sous basse pression dans un tube de Geissler. Ils ont obtenu des raies nouvelles qu'ils attribuent à l'émanation, et ils ont constaté de plus que le spectre de l'hélium, primitivement absent, a pris peu à peu naissance dans leur tube. L'hélium pourrait, d'après cela, être l'un des produits de la désagrégation du radium.

A l'appui des résultats qui précèdent on peut rappeler quelques remarques que nous avions faites, M[me] Curie et moi, dès le début de nos recherches. Nous avions été très frappés par le fait de la présence simultanée dans certains minéraux de l'uranium, du radium et de l'hélium. Nous avons pris 50 kilogrammes de chlorure de baryum du commerce, provenant de minerais ne renfermant pas d'urane et nous avons soumis ce chlorure à une cristallisation fractionnée, pour voir s'il renfermait des traces de chlorure de radium. Après un fractionnement prolongé, la portion de tête du fractionnement réduite à quelques grammes, ne se montrait nullement radioactive. Le baryum ne contient donc du radium que quand il provient de minerais d'urane. Ce sont encore les mêmes minerais qui contiennent de l'hélium. On peut penser qu'il y a une relation de cause à effet dans la présence simultanée de ces trois substances.

Ce résumé rapide des recherches sur la radioactivité suffit pour montrer l'importance du mouvement scientifique qui a été provoqué par l'étude de ce phénomène. Les résultats obtenus sont de nature à modifier les idées que l'on pouvait avoir sur l'invariabilité de l'atome, sur la conservation de la matière et la conservation de l'énergie, sur la nature de la masse des corps et de l'énergie répandue dans l'espace. Les questions les plus fondamentales de la science sont donc remises en discussion. En dehors de l'intérêt théorique dont ils sont l'objet, les phénomènes de radioactivité donnent de nouveaux moyens d'action au physicien, au chimiste, au physiologiste et au médecin.

---

(1) Voir mémoire précédent.

TANNERIE

La théorie de la formation du cuir

Par **M. W. Fahrion**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, p. 665, 1903)

Tandis que depuis de longues années l'on étudie et l'on discute la question de la teinture, on ne trouve guère de renseignements sur celle de la tannerie. La raison en est probablement que l'industrie du cuir en Allemagne occupe peut-être deux douzaines de chimistes, bien qu'on puisse estimer à un demi milliard de marks sa production annuelle et qu'elle soit basée sur des processus chimiques. Cette dernière affirmation contredit une opinion très en vogue actuellement qui veut que le tannage soit un phénomène physique. Il n'en a pas toujours été ainsi. Dans la première moitié du siècle dernier, on considérait le cuir comme une combinaison de la peau avec le tanin. On savait qu'extraites à l'eau chaude les peaux des animaux fournissent de la gélatine et que la gélatine est précipitée par le tanin : on envisageait donc le cuir comme du tannate de gélatine, sans avoir de raison bien scientifique pour cela. Ce fut F. Knapp (*Dingl.-Pol. J* CXLIX ; p. 305) qui entreprit le premier l'étude sérieuse de cette question. Ses expériences le conduisirent à énoncer ce résultat que la formation du cuir n'est pas un phénomène chimique mais que la combinaison de la peau et du tanin est due à une « attraction de surfaces ». D'après Knapp, le cuir est une peau animale dont les fibres, grâce à un procédé quelconque, ne sont plus susceptibles de se coller les unes aux autres par la dessiccation. Le tanin pénètre simplement dans les pores et entoure les fibres. La propriété de la peau de déposer sur soi une substance insoluble qu'elle extrait d'une solution provient du colossal développement de surface que lui donne sa structure fibreuse. Un bon agent de tannage doit donc posséder les propriétés suivantes : il doit être très soluble dans l'eau, mais être facilement éliminé de sa solution ; c'est-à-dire qu'il doit être enclin à subir l'attraction de surface, il doit suivre le plus possible les lois de la diffusion, c'est-à-dire que la solution qu'il donne doit différer autant que possible de l'eau elle-même. enfin, en l'état sous lequel il est précipité dans la peau, il doit être colloïdal ou au moins amorphe, mais jamais cristallin. Le tannage est un cas spécial de la teinture. Le fait qu'avec certains agents, le tanin par exemple, le tannage de la peau ne rétrograde pas sous l'action de l'eau, tandis qu'il disparaît complètement avec l'alun est comparable à la teinture avec des colorants directs ou non.

A. Reimer (*Dingl. Polyt. J.* CCV. p. 143) arrive à des conclusions tout à fait identiques. Il établissait en plus le principe que, comme la laine et la soie, les peaux animales ont la propriété de décomposer certains sels doubles et de séparer de sels neutres des combinaisons basiques.

Ch. Heinzerling (*Grund der Lederbereitung, Brunswick* **1882** p. 8) allait plus loin en admettant que lors du tannage au tan, le tanin se dépose partiellement sur la fibre par attraction de surface, s'interpose mécaniquement entre les fibres et se combine aussi partiellement à la coriine. La coriine est un composé azoté que Kræmer considère comme une combinaison de la peau tandis que Kœrner croit que c'est de la peau à l'état embryonnaire.

Müntz (*C. R.* LXIX, 1309) enfin considère le cuir comme une combinaison chimique. Il s'appuie, pour soutenir sa conception, sur le fait que le cuir tanné ne cède pas ou ne cède que peu de tanin à l'eau et sur des essais qui doivent prouver que le maximum de l'absorption en tanin est constant, bien que d'un agent à l'autre les résultats soient très variables et qu'ils diffèrent même de plusieurs centièmes pour un même agent.

Schreiner (*Zeits. f. ang. Ch.* **1890**, p. 290) indique des raisons sérieuses pour croire qu'à la base du tannage il y a une réaction chimique.

Schrœder et Pässler (*Dingl. Polyt. I.* CCLXXXIV, 11 et 12) ont repris la manière de voir de Knapp après des expériences faites avec du tanin pur et de la poudre de peau. L'absorption du tanin pendant le tannage est un phénomène physique. La quantité de tannin qui est absorbée par la peau en raison de son attraction superficielle est variable quoique limitée, elle dépend de la concentration de la solution de tanin. Le maximum est atteint lorsque la peau (en décomposnnt l'eau et les cendres qu'elle renferme) a absorbé un poids de tanin égal au sien. On ne peut atteindre ce maximum par un seul traitement avec une solution de tanin. Il faut commencer avec un liquide faible et le renforcer peu à peu. Schrœder considérait ce principe comme la pierre d'angle de la tannerie.

Witt ayant publié sa célèbre théorie de la teinture, on devait tenter de l'appliquer à la tannerie, Knapp ayant déjà considéré le tannage comme un cas spécial de la teinture. Aussi Fahrion (*Chem. Zeitung* **1893**, p. 394) définit-il le cuir « une solution de tannin dans les fibres de la peau ».

Enfin il a paru récemment plusieurs travaux de Th. Koerner (10, 11 et 14 *Jahresbericht der Deutschen Gerberschule Freiberg*, **1892**, **1900** et **1903**), qui, bien que d'ordre presque exclusivement spéculatif, présentent un intérêt spécial par le fait que l'auteur a tenté d'utiliser les théories modernes de la chimie physique à l'explication du phénomène du tannage Avant tout, Kœrner estime que la teneur en eau de la peau est en relation avec sa faculté d'absorption du tanin. Il définit le cuir une peau animale qui par introduction de certaines substances, les agents tannants, a plus ou moins perdu son pouvoir d'im-

bibition moléculaire et ne possède plus qu'un pouvoir d'imbibition capillaire. Cette définition revient, en somme, à celle de Knapp.

Kœrner est aussi d'accord avec Knapp pour nier tout phénomène chimique dans le tannage. Il s'appuie surtout sur ce fait que la peau animale et les tans végétaux sont excessivement peu ou même pas du tout dissociés et qu'ils ne peuvent par conséquent pas former ensemble des combinaisons analogues aux sels. Ce n'est que lorsqu'il y a détrempage à l'acide avant le tannage proprement dit que Kœrner, en s'autorisant des travaux de Praal (*B. Ch. Ges.* **1892**, p. 1202, **1896**. p. 1084) sur les glutinopeptones n'exclut pas les phénomènes d'ordre chimique. Il considère la combinaison de la matière tannante avec la peau comme un phénomène d'absorption. Il est donc de l'avis de Knapp ; la combinaison n'a lieu qu'à la surface des fibres.

Je me suis déjà élevé contre cette manière de voir (*Ledermarkt* **1894**, p. 403). Les fibres du cuir, examinées au microscope, devraient, dans ce cas présenter une partie claire entourée d'un anneau concentrique plus foncé. Or A. Rollet (*Ding. Pol. J.* **158**, p. 298) qui a précisément fait une étude microscopique approfondie du cuir ne signale rien de semblable. Il semble aussi que Kœrner ait pris ce fait en considération. Il dit, en effet, dans son second mémoire, que la combinaison d'absorption initiale peut se transformer en une solution solide homogène, le corps absorbé tendant à se répartir à l'intérieur de l'absorbant suivant les lois de la diffusion. A ce point de vue, on considère le cuir comme une peau animale dont les fibres ne sont pas entourées par l'agent tannant mais en sont plus ou moins pénétrées, les couches externes en renfermant toutefois plus que les couches intérieures. Dans son troisième mémoire, par contre, Kœrner rejette totalement la théorie de la dissolution. En effet, si elle était vraie, le phénomène du tannage devrait être réversible à la température à laquelle il s'est effectué et, d'autre part, la rapidité de l'assimilation du tanin devrait être indépendante de la concentration du liquide. Or ce n'est vrai dans un cas ni dans l'autre. Par contre pour les phénomènes superficiels, la rapidité du phénomène est proportionnelle à la concentration de la solution et à la distance où l'on est de la saturation du cuir. En utilisant la formule donnée par Kœrner, on trouve que les résultats de von Schrœder et de Laessler, sur l'absorption du tanin par la peau, concordent assez bien avec cette hypothèse. Mais les phénomènes d'absorption eux aussi devraient être réversibles. Quand il s'agit du tan ordinaire, on conçoit que la réversibilité ne se manifeste pas, car le tannin subit en même temps que l'absorption un changement d'état non reversible. Knapp admettait déjà quelque chose de semblable, il avait surtout en vue les phénomènes d'oxydation et pensait que ceux-ci nécessitent un laps de temps mesurable ; il croyait donc que la réversibilité devenait d'autant plus difficile qu'il s'était écoulé plus de temps depuis la fin de la teinture. Au reste, suivant Kœrner, la faiblesse de la vitesse de diffusion est suffisante pour expliquer la stabilité du cuir tanné. Il admet enfin que les phénomènes de surface sont tels que le tannage bien que ne s'exerçant qu'à la surface des fibres n'en provoque pas seulement l'enrobement mais aussi la pénétration intime.

Après cette introduction j'entrerai dans le vif du sujet. Je rappellerai seulement que la théorie de la teinture de Witt a trouvé au début des adversaires qui soutenaient l'explication purement chimique du phénomène, leur nombre s'est accru plutôt qu'il n'a diminué. On m'accordera aussi que la théorie de la dissolution n'explique pas *suffisamment* le phénomène du tannage. Je ne considère pas, comme Kœrner, celui-ci comme un phénomène d'absorption. Je me suis au contraire convaincu par une série d'expériences et par des considérations théoriques que la formation du cuir est un phénomène d'ordre essentiellement chimique et qu'on peut considérer le cuir comme une combinaison, analogue aux sels, de peau et de tannin. Cette conception est basée sur deux faits : les motifs donnés jusqu'ici contre l'existence de cette combinaison ne me paraissent pas suffisants et mes expériences rendent très vraisemblable un oxydation des fibres de la peau au cours du tannage.

Les considérations qui ont amené Knapp à conclure à la non-existence de réactions chimiques lors du tannage sont, en résumé, les suivantes :

1) Si, dans le cuir, la substance même de la peau était combinée au tannin, les os et autres substances renfermant de la gélatine pourraient former du cuir, ce qui n'est pas le cas

2) Les sels d'alumine et de fer, qui ne précipitent pas les solutions de gélatine, ont des propriétés tannantes manifestes. Les diverses substances qui permettent la transformation de la peau en cuir présentent des propriétés chimiques très différentes : composés végétaux, sels d'alumine, de fer et de chrome, graisses.

3) Quand les fibres de la peau se combinent chimiquement, elles perdent généralement leur structure. Or, dans le cuir, la structure des fibres reste intacte. On pourrait citer comme exception la nitrocellulose. Mais dans celle-ci on ne peut plus déceler l'acide azotique libre, tandis que l'agent tannant se comporte toujours comme s'il n'était pas chimiquement combiné ; c'est sur cette propriété qu'est basé le noircissement par les sels de fer du cuir tanné au tan.

4) La peau absorbe plus de tanin si la solution est concentrée que si elle est diluée. La combinaison entre la peau et le tanin n'a donc pas lieu suivant des proportions pondérales définies, comme c'est le cas dans le tannage aux sels d'alumine.

5) La combinaison entre l'agent tannant et la peau peut être détruite par l'eau seule, comme c'est le cas dans le tannage aux sels d'alumine.

A mon avis, voici ce que l'on peut répondre à ces diverses considérations :

1) Il est certain que les os ont, avec la peau, cette propriété commune d'abandonner de la gélatine par extraction à l'eau bouillante. On peut mettre en doute que ces gélatines possèdent toutes la même composition chimique, mais, même en admettant que ce soit le cas, les substances qui leur donnent naissance ne sont pas chimiquement identiques. Au point de vue physique elles sont totalement différentes. Et, comme pour ce qu'on appelle le cuir, la structure de la peau animale est caractéristique, les substances gélatineuses qui ne possèdent pas cette structure ne peuvent pas fournir du cuir.

2) La façon dont se comporte une solution de gélatine n'est pas forcément celle dont se comporte la peau, différente de la gélatine et physiquement et chimiquement. Nous ne nions pas que les divers

agents tannants ne présentent des propriétés très différentes, mais nous montrerons qu'ils ont tous une propriété commune.

3) L'exemple de la nitrocellulose prouve précisément que la structure fibreuse ne se perd pas nécessairement dans une réaction chimique Il existe des sels organiques où le constituant acide peut être reconnu comme tel, le chlorhydrate d'aniline en est un exemple. Le cuir au tanin peut être considéré comme un sel acide ou comme un sel neutre dissocié hydrolytiquement par l'eau. L'expérience que nous allons relater parle en faveur de cette hypothèse. On précipite par une solution de sulfate d'alumine une solution d'acide tannique qui forme avec les sels d'oxyde de fer un précipité noir bleu. On filtre le précipité de tannate d'alumine puis on lave à fond avec de l'eau froide. On le met ensuite en suspension dans l'eau froide et l'on ajoute quelques gouttes d'une solution d'un sel ferrique. Il se produit nettement une coloration bleu-noir. La façon dont se comporte le cuir au tan avec les sels de fer n'est donc nullement en contradiction avec une combinaison chimique entre la peau et le tanin.

4) On ne doit évidemment pas comparer le tannage aux réactions qui s'effectuent exclusivement entre composés dissous ; mais bien plutôt à celles ou un composé solide, insoluble dans un milieu donné en absorbe un composé soluble. Quand on laisse un morceau de fer à l'air humide, il se rouille en absorbant à la fois de l'eau et de l'oxygène. Si je place ce morceau de fer dans un milieu humide plus oxygéné que l'air, l'absorption d'oxygène sera certainement plus rapide. En tous cas, les particules non en contact avec l'air resteront intactes. D'une façon tout à fait analogue, pour que toute la peau puisse se transformer en cuir, il faudrait que toutes ses molécules puissent se trouver au contact de l'agent tannant. Cela nécessite malheureusement pour le tanneur, souvent un temps très long. Pour décider si nous avons affaire à une réaction chimique ou à un phénomène physique, il est tout à fait indifférent de connaître le processus suivant lequel l'eau contenue dans les pores de la peau est remplacée par la matière tannante. Knapp avait déjà admis que ce processus suivait les lois générales de la diffusion. En fait on se convaincra facilement que la marche du phénomène ne peut être la même avec un sel cristallisable ou avec un colloïde. Dans le principe de Knapp, qu'un bon agent de tannage doit suivre le plus possible les lois de la diffusion et être un colloïde, il existe une certaine contradiction. C'est de cette contradiction que naissent les principales difficultés de l'obtention du cuir. Au reste, la formation de la nitrocellulose appartient à la même classe de phénomènes chimiques, mais les molécules du coton sont bien plus facilement atteintes par le réactif que les molécules de la peau. Néanmoins la nitrocellulose est plus nitrée quand le liquide employé renferme plus d'acide azotique (G. Lunge et Bebie. *Zeits f. ang. Ch.* **1901**, p. 486) ; et, dans cette fabrication, on obtient des produits dont la teneur en azote peut être très variable. Il est vrai qu'on peut dire que la nitrocellulose présente plusieurs degrés de nitration, mais pourquoi n'y aurait-il pas une propriété analogue du cuir. D'après Paal (*D. Ch. Ges.* **1896**, p. 1084), la glutinopeptone renferme au moins trois atomes d'azote basique. Or, la glutinopeptone est un dérivé de la peau animale qu'on en extrait aussi bien par les acides que par les alcalis. Il est donc admissible de croire que ces trois atomes préexistent dans la peau et de la considérer comme une base triacide. Dans ce cas elle pourrait former avec le tanin trois séries de sels, les mono-, di- et tritannates. Si le tritannate, supposé exempt de cendres et d'eau. renferme 50 $^0/_0$ de tanin, le ditannate en renfermera 40 $^0/_0$ et le monotannate 25 $^0/_0$. Donc, si le cuir est un composé chimique on peut expliquer ainsi des variations de sa teneur en tannin de 25 $^0/_0$ à 50 $^0/_0$. Pour une teneur inférieure à 25 $^0/_0$ il resterait encore de la peau non tanné.

5) On connaît beaucoup de combinaisons chimiques qui ne sont pas stables en présence de l'eau. Nous avons signalé ci-dessus la dissociation hydrolytique de sels neutres. Il est admissible que dans ces phénomènes le constituant soluble soit séparé par l'eau, comme, par exemple, dans le cas des sels gras alcalins, l'alcali. Comme, lors de la fabrication au tan, la base, c'est à dire la peau, est insoluble dans l'eau, c'est l'acide soluble qui est éliminé. Un exemple tiré de la chimie minérale, exemple qui n'est qu'en partie adéquat à notre cas, est le suivant : Quand on jette de l'oxyde d'antimoine dans de l'acide chlorhydrique concentré, il se forme du chlorure d'antimoine. Ajoute-t-on de l'eau, l'oxyde d'antimoine se précipite de nouveau à l'état d'oxychlorure, en cédant une partie de l'acide auparavant combiné. Mais le cuir préparé au tan ne cède aussi à l'eau qu'une partie de son tanin, le cuir à l'alun renferme après extraction encore 1 $^1/_2$ $^0/_0$ environ d'alumine et ne la cède qu'après un traitement répété (Jettmar. *Praxis und Theorie der Ledererzeugung*, p. 49).

Au premier abord, plus que celles de Knapp, l'objection tirée par Kœrner que la peau animale ainsi que les agents végétaux de tannage est peu dissociée, au premier abord, dis-je, cette objection parait plus difficile à combattre. Mais en y réfléchissant, on peut bien mettre en doute sa valeur. Il est indubitable d'après les recherches de Schrœder et de Paestler que la peau animale est un individu chimique. Reimer (*loc. cit.*) a distingué dans la peau la substance fibreuse $C^{30}H^{46}Az^{10}O^{12}$ et la substance intercellulaire, la coriine $C^{30}H^{50}Az^{10}O^{15}$. De plus la peau est une matière voisine des albuminoïdes. Indépendamment de la tyrosine, la gélatine fournit, par hydrolyse avec les acides, les mêmes composés que l'albumine (*Zeits. physiol. Ch.* **1902**, p. 70). Or, malgré leurs poids moléculaires élevés, les albuminoïdes peuvent former des sels aussi bien avec les acides qu'avec les bases. Bien que pseudobases ou pseudo acides, à l'état libre (*B. ch. Ges.* **1899**, pp. 575, 3066, 3109) ils ne conduisent pas l'électricité ; leurs sels avec des bases ou des acides sont assez bons conducteurs. Pourquoi la peau animale ne se comporterait-elle pas de même ? Dans la glutinopeptone, d'après Paal, la fonction basique est prédominante. Il semble qu'il en est de même pour la peau. Il est probable que dans le tannage à l'acide celui-ci n'augmente pas l'action de pénétration de l'eau mais qu'il neutralise les fonctions basiques de la peau, ou, d'une façon générale, qu'il l'ionise de façon à lui permettre de prendre part plus facilement à des réactions chimiques. A ce point de vue, on comprend que la quantité d'acide absorbée soit très important par le tannage ultérieur.

On n'a pas de données précises sur le poids moléculaire de l'acide tannique. Cependant Kœrner

indique 1148 pour le tanin du bois de pin, 1139 pour celui de chataignier, 1003 pour celui mimosa ; il semble cependant, avec des produits plus purs, avoir obtenu des valeurs plus faibles. Son hypothèse que les tanins ne sont pas de vrais acides, mais que leur groupe carboxyle renferme une fonction lactonique est en contradiction avec les propriétés manifestement acides de certains tanins dont quelques-uns rougissent le tournesol. Dans le chamoisage, les agents tannants sont aussi des acides. Dans le tannage minéral ce sont des sels qui, en solution aqueuse, présentent toujours une réaction acide. Dans ces deux cas, le poids moléculaire de l'agent tannant n'est pas excessivement élevé et, par conséquent, il est encore bien moins difficile que pour le tannage ordinaire de prouver qu'il y a combinaison chimique avec la peau. Cette probabilité sera encore augmentée quand j'aurai montré que dans tout tannage normal il y a oxydation des fibres de la peau. Il est nécessaire pour cela que nous étudiions séparément les divers modes de tannage.

A. — Tannage animal ou chamoisage.

Comme agent de tannage, on emploie des huiles de poisson. Le tannage s'effectue en faisant macérer les peaux dépouillées de leurs poils, avec l'huile jusqu'à ce qu'elles en soient complètement imbibées. On les expose ensuite à l'air. L'huile excessivement divisée s'oxyde en même temps que la température s'élève et que les fibres de la peau se modifient. La peau prend une coloration jaune et se transforme en cuir chamoisé. La graisse en excès est employée pour adoucir les cuirs préparés au tan. Le cuir chamoisé, débarrassé de cette graisse est encore travaillé mécaniquement pour qu'il acquière toute son élasticité.

Comme je l'ai montré il y a longtemps (*Zeits. f. ang. Chem.* **1891**, pp. 172 et 634), l'agent actif dans le chamoisage est un acide gras non saturé. La constitution n'en est pas encore définitivement établie : Heyerdahl (*Chem. Zeit Rep.* **1896**, p. 375) l'appelle acide tarpinique et lui donne la formule $C^{17}H^{26}O^{2}$, de sorte qu'il renfermerait quatre doubles liaisons où se porterait l'oxygène. Les produits d'oxydation se distinguent du produit initial en ce qu'ils ne sont pas précipités par le sel marin de leur dissolution alcaline et en ce que, après précipitation par un acide, ils ne sont pas solubles dans l'éther de pétrole. Ce sont surtout ces produits d'oxydation qui transforment la peau en cuir chamoisé.

On peut appliquer au cuir chamoisé la même méthode d'analyse que j'ai indiquée jadis pour l'étude des huiles oxydées (*Zeits f. ang. Ch.* **1898**, p. 781). Par traitement avec une solution alcoolique de soude, on fait passer en solution les matières tannantes sous forme de savons et les principes de la peau sous forme de glutinopeptonates de soude. On sépare par filtration une petite quantité de substances insolubles, on chasse l'alcool et on acidifie la solution avec de l'acide chlorhydrique. Les principes de la peau restent en solution à l'état de chlorhydrate de glutinopeptone, tandis que la plus grande partie des matières tannantes sont précipitées. J'ai déjà étudié de cette façon un grand nombre de cuirs chamoisés (*Chem. Zeitg.* **1895**, p. 1002), et j'ai montré que la proportion de matières tannantes était faible et variable. J'ai trouvé notamment, pour 100 parties de cuir supposé exempt d'eau et de cendres, 1,6 à 8,2 parties de matières tannantes. Von Schrœder et Pœssler (*Gerbereichemie*, p 623) sont arrivés à un résultat semblable par un autre procédé. Ils déterminaient l'azote dans le cuir préalablement extrait au sulfure de carbone. De cette teneur en azote ils déduisaient la proportion de peau et par soustraction à 100 le $^0/_0$ des matières tannantes. Ils ont ainsi trouvé dans 100 parties de cuir supposé exempt de cendres et d'eau 2,4 parties à 11,6 parties de matières tannantes. Une fois séparées du cuir, celles-ci sont totalement solubles dans l'alcool, partiellement dans l'éther et peu dans l'éther de pétrole. Mais tant qu'elles sont combinées au cuir on ne peut les extraire par aucun dissolvant. La décomposition du cuir donne aux fibres de la peau une grande résistance, un traitement prolongé à l'eau bouillante ne permet plus d'en extraire de gélatine.

Comment donc s'est formée cette combinaison résistante entre la peau et le tan ?

Kœrner pense qu'on ne peut admettre de combinaison chimique. Il se base sur ce fait que j'ai établi qu'une graisse devient par simple oxydation insoluble dans les dissolvants usuels. Ce fait est indubitablement vrai. En étendant en couche mince l'huile de poisson, et en l'exposant à l'action de l'air, elle devient avec le temps poisseuse, résineuse et partiellement insoluble dans l'éther et dans l'éther de pétrole. Il n'en reste pas moins qu'il est difficile d'expliquer par une simple absorption la transformation des fibres de la peau au cours du chamoisage. L'explication chimique est bien plus probable. En fait, j'ai admis, il y a déjà longtemps (*Zeits. f. ang. Chem.* **1891**, p. 174) que le chamoisage était dû à une réaction chimique. Et comme, bien que renfermant une forte proportion d'oxyacides, les huiles résiduelles ne peuvent plus provoquer le tannage, j'ai supposé que ces produits d'oxydation ne peuvent tanner la peau qu'à l'état naissant.

Depuis cette époque Engler (*B. ch. Ges.* **1900**, p. 1001) a posé son principe de l'autooxydation. D'après celui-ci les combinaisons non saturées fixent deux atomes d'oxygène pour chaque double liaison ; il se forme ainsi des peroxydes qui cèdent facilement la moitié de leur oxygène à des substances facilement oxydables. En l'absence de ces substances, cet oxygène est employé à une oxydation interne plus avancée. Si, comme on peut à peine le mettre en doute, les acides gras dont nous parlons suivent aussi cette règle, il doit se former, pendant le chamoisage, aussi des superoxydes. La peau ne joue-t-elle par alors le rôle de substance oxydable ?

Pour pouvoir répondre à cette question, il était d'abord nécessaire d'étudier comment la peau se comporte vis-à-vis des agents oxydants. J'ai déjà montré que la solution alcaline de peau absorbe de l'oxygène quand on la traite par une solution de permanganate (*Chem. Zeit.* **1902**, p. 677). Mais dans une solution de ce genre, la peau n'existe plus comme telle, mais sous forme de glutinopeptone. Ce qui est vrai pour cette dernière ne l'est pas forcément pour la peau elle-même. On peut néanmoins se convaincre facilement que c'est le cas. Il n'y a qu'à plonger le doigt dans une solution de permanganate

pour le voir se recouvrir d'une couche de bioxyde de manganèse, preuve qu'il y a eu réduction du permanganate. Pour essayer de se rendre compte de la quantité d'oxygène absorbée par la peau, nous avons fait l'expérience suivante : on mit en suspension dans de l'eau un gramme de poudre de peau et on ajouta peu à peu un gramme de permanganate. La décoloration du liquide, d'abord immédiate prit peu à peu plus de temps. Les dernières portions du sel ne furent que partiellement réduites, la solution prit une coloration jaune-foncé et donnait avec une solution d'alumine un précipité ; elle renfermait donc du manganate. En outre une fraction du bioxyde de manganèse précipité ne s'était pas du tout combiné à la peau et pouvait en être séparé par dépôt fractionné. La poudre de peau oxydée et colorée en brun fut lavée à l'eau, filtrée puis relavée sur le filtre. On la sécha ensuite à 100° et on calcina. La teneur en cendres était de 5,21 %. En soustrayant la teneur initiale de 0,27 %, il resta 4,94 % Mn^3O^4 correspondant à 5,63 % MnO^2 pour 94,10 % de peau oxydée. Partant de l'équation :

$$2\,KMnO^4 = 2\,MnO^2 + K^2O + 3\,O$$

on calcule que la poudre de peau avait absorbé 1,67 % d'oxygène. Mais sans doute, comme les essais ultérieurs le montrèrent, il s'était déjà produit une décomposition. Un morceau de peau fut laissé une nuit dans un excès de solution à 1 % de permanganate. Au bout de ce temps il était coloré en noir, avait la consistance du caoutchouc et présentait encore une faible résistance à la rupture. Pour un nouvel essai on choisit une solution à 0,1 % de permanganate, additionnée de 2 % de sel marin, ce composé paraissant ralentir l'oxydation. On put alors suivre la marche de l'oxydation de l'extérieur à l'intérieur d'un morceau de peau, jusqu'à ce que toute la section en fut noircie. La peau une fois lavée ne paraissait pas avoir changé de structure. Elle n'avait pas été transformée en cuir. Par dessiccation elle devint dure et cassante. Le bioxyde de manganèse étant un acide faible et renfermant des valences libres, il n'est pas impossible qu'il se soit combiné, à l'état naissant, avec la peau oxydée.

La peau animale réagit aussi avec d'autres agents oxydants. On laissa une nuit un gramme de poudre de peau avec 50 centimètres cubes d'une solution diluée de bichromate de potasse, à laquelle on avait ajouté juste assez d'acide chlorhydrique pour mettre l'acide chromique en liberté. On évapora alors à sec, au bain-marie et l'on reprit le résidu avec 10 centimètres cubes d'une solution normale de soude. La solution obtenue fut additionnée de 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique normal diluée à 50 centimètres cubes, filtrée, et dans 20 centimètres cubes du filtratum on détermina l'acide chromique par iodométrie. On en trouva 8,0 mgr., 20 centimètres cubes de la solution initiale en renfermaient 21,76 mgr. On en déduit que 100 parties de poudre de peau sèche ont absorbé 4,3 % d'anhydride chromique, soit 1 % d'oxygène. Le même essai fut répété avec 0,5 gr. de poudre de peau et de 10 centimètres cubes d'une solution renfermant 40,5 mgr. d'anhydride chromique ; la teneur tomba à 33,6 mgr. d'anhydride chromique. La poudre de peau n'avait donc, dans ce cas, absorbé que 0,4 % d'oxygène, correspondant à 1,6 % d'anhydride chromique.

Enfin on traita pendant environ 1 1/2 heure 1 gramme de poudre de peau avec 50 centimètres cubes d'une solution très diluée d'eau oxygénée. On filtra sur l'amiante et on détermina la quantité d'eau oxygénée dans 20 centimètres cubes du filtratum. On trouva 9,5 mgr. contre 12,04 mgr. teneur initiale. De la différence résulte une décomposition de 0,78 % de H^2O^2 ou une absorption de 0,37 % O^2. En élevant la durée de l'expérience à 14 heures ces chiffres devinrent 1,32 % et 0,62 %.

Schulz (*Zeits. physiol. Ch.* **1899**, p. 86) a traité de l'albumine d'œuf avec de l'eau oxygénée. L'oxyprotéine ainsi obtenue se distingue du produit initial par un caractère nettement acide. La supposition que l'oxydation provoque l'ionisation des fibres de la peau semble donc justifiée.

Les essais qui précèdent paraissent prouver que la peau animale est un agent réducteur susceptible d'assimiler de l'oxygène. En outre, la façon dont elle se comporte avec le permanganate est typique pour le chamoisage, au moins partiellement. La peau réduit l'agent oxydant en se combinant avec le composé réduit. Lors de l'autooxydation des acides gras non saturés, il se forme des peroxydes qui sont, à l'état naissant, en contact avec les fibres animales. Celles-ci enlèvent au peroxyde la moitié de son oxygène et se combinent avec le produit réduit. Cette combinaison se fait vraisemblablement entre un carboxyle, non attaqué par l'oxydation, et un atome d'oxygène basique de la peau. Toutefois il faut que ce carboxyle soit libre et non combiné à de la glycérine. Or les huiles employées pour le chamoisage renferment une forte teneur en acides libres. En outre au cours de l'oxydation il se sépare de la glycérine, j'ai montré, en effet, (*Zeits f. ang. Ch.* **1891**, p. 636) que les huiles résiduelles du tannage renferment plus d'acide libre que l'huile initiale. Le fait que les substances tannantes séparées du cuir chamoisé ne sont que partiellement insolubles dans l'éther de pétrole signifie que les acides gras non oxydés ont aussi pris part au tannage. Grâce à leur carboxyle, ils peuvent aussi entrer en réaction avec les fibres animales ionisées. Si l'on réfléchit que les acides non saturés de l'huile de poisson présentent plusieurs degrés d'oxydation et que la peau constitue une base polyvalente, on ne regardera pas comme une objection à la conception chimique du tannage le fait de la teneur variable du cuir chamoisé en matières tannantes. Le cuir chamoisé renferme aussi une certaine quantité de graisse mécaniquement absorbée et qui peut être éliminée par extraction au moyen de solvants.

Le chamoisage correspond encore par un point à nos essais d'oxydation par le permanganate : c'est qu'une oxydation trop avancée est défavorable. Il y a, au cours de l'opération, un point qu'il ne faut pas dépasser, sans quoi le cuir, au lieu d'être souple et résistant, devient dur et facile à déchirer, les tanneurs disent que la peau est brûlée. Vraisemblablement ce point correspond à l'absorption d'une quantité déterminée d'oxygène par la peau. Le calcul suivant qui n'a aucune prétention à l'exactitude, montre que cette quantité ne saurait être élevée.

Admettons comme exacte la formule de Heyerdahl, $C^{17}H^{26}O^2$ et supposons que l'acide gras subisse une oxydation complète. Il pourra, en raison de ses 4 doubles liaisons, assimiler 8 atomes d'oxygène et le peroxyde $C^{17}H^{26}O^{10}$ formé cédera 4 atomes d'oxygène à la peau en formant le produit réduit $C^{17}H^{26}O^6$. Pour 326 parties de ce produit de réduction, il y aura donc 64 parties d'oxygène cédées à la

peau. Or la plus forte proportion que j'aie trouvée de matières tannantes insolubles dans l'éther de pétrole a été, pour le cuir chamoisé supposé exempt d'eau et de cendres, de 2,5 %. La peau n'avait donc assimilé que 0,5 % d'oxygène. On pourrait pousser le calcul encore plus loin et dire que si ces 0,5 représentent 1 atome d'oxygène, le poids moléculaire de la peau est de 3 200.

En règle générale l'absorption d'oxygène est moins élevée et comme, d'autre part, elle est très variable, il serait vraisemblable d'admettre que le cuir chamoisé renferme des fibres animales oxydées et non oxydées.

Il est évident que les peroxydes se forment en grand excès et qu'une forte proportion ne peut céder à la peau son oxygène. D'après la deuxième partie de la règle de Engler cet oxygène est consommé dans une oxydation interne. Les huiles résiduelles ne doivent donc pas renfermer de peroxyde. Conformément avec cette théorie on sait qu'on ne peut, dans le chamoisage remplacer l'huile de poisson par l'huile résiduelle d'une opération, et que cette dernière ne donne nullement la réaction des peroxydes. J'ai agité avec une solution aqueuse d'acide chromique une solution ethérée de cette huile résiduelle sans percevoir la moindre coloration bleue.

Pour isoler les oxyacides insolubles dans l'éther de pétrole de la graisse résiduelle, il faut saponifier celle-ci. Or, de même que l'eau oxygénée est décomposée par les alcalis, de même les autres peroxydes doivent l'être aussi. Et le fait qu'avant saponification l'huile résiduelle est totalement soluble dans l'éther de pétrole rend en quelque sorte vraisemblable l'idée que les oxyacides se forment au cours de la saponification. Toutefois on pourrait aussi expliquer ce phénomène, comme je l'ai déjà fait, par la raison que les oxyacides libres sont insolubles dans l'éther de pétrole, tandis que leurs glycérides sont solubles. Mais alors on en concluerait que les acides libres, qui, comme nous l'avons dit, existent en grande quantité dans l'huile de poisson, ne prennent pas part aux phénomènes d'oxydation et de tannage, conclusion qui, d'après les faits qui précèdent, serait erronée.

Nous avons traité une huile résiduelle française (première torse) par l'éther pour en éliminer les impuretés azotées ; elle avait l'aspect d'une huile épaisse, rouge foncé. On sépara en acides libres et en glycérides 5 grammes environ de cette huile, par le procédé suivant : La solution dans un mélange à parties égales d'éther et d'alcool fut additionnée de quelques gouttes de phénolphtaléine et additionnée peu à peu d'une solution de soude jusqu'à coloration rouge persistante. La couche éthérée supérieure renfermait alors les glycérides, la couche inférieure aqueuse les acides libres à l'état de savon. La solution de savon fut encore lavée à l'éther de pétrole et la solution éthérée avec de l'alcool très dilué. Puis on traita par l'acide chlorhydrique la solution de savon et on reprit par l'éther de pétrole. On trouva ainsi 2,4 gr. de graisse neutre, soluble dans l'éther et insoluble dans l'alcool, et environ 2,6 gr. d'acides libres complètement solubles dans l'alcool En déterminant ensuite, de la façon usuelle, par saponification de l'huile résiduelle, acidification et extraction à l'éther de pétrole, les oxyacides, on trouva 4,1 % de graisse neutre et 14,6 % d'acides libres. On conclut de ces faits que les acides libres prennent part, beaucoup plus activement que les graisses neutres, à l'oxydation et au chamoisage et, de plus, que la totalité des produits d'oxydation est d'abord soluble dans l'éther de pétrole, mais qu'ils y deviennent insolubles après traitement à la soude alcoolique.

A quel état sont renfermées, dans l'huile résiduelle, les substances mères, solubles dans l'éther de pétrole, des oxyacides insolubles ? Comme, d'après Engler, on peut admettre que les portions non oxydées s'oxydent à partir des peroxydes, on pourrait admettre que ces substances mères sont déjà des produits de réduction des peroxydes, c'est-à-dire des monoxydes. En faveur de cette supposition, nous avons le fait que les matières tannantes séparées du cuir chamoisé sont aussi partiellement insolubles dans l'éther de pétrole. Contre elle il y a le fait que l'huile résiduelle peut tanner, bien qu'indirectement, une peau naturelle.

La façon dont se comporte l'huile résiduelle justifie une hypothèse basée sur les propriétés des quinones. Fettig a montré que ces composés ne sont pas des peroxydes de formule

```
      C
   // | \
HC   O   CH
|    |   |
HC   O   CH
   \\ | /
      C
```

mais des dicétones de formule :

```
   / CO \
HC       CH
||       ||
HC       CH
   \ CO /
```

On en pourrait conclure que la quinone ne peut exister sous forme de peroxyde. Cependant la réduction qui fournit l'hydroqninone parait en faveur d'un peroxyde. Comme produit intermédiaire dans cette réduction, comme dans l'oxydation de l'hydroquinone, on constate la formation de quinhydrone $C^6H^4O^2.C^6H^4(OH)^2$, combinaison moléculaire de quinone et d'hydroquinone qui renferme très vraisemblablement le premier de ces corps à l'état de peroxyde. Examinons maintenant l'analogie de ces faits avec le chamoisage : Les peroxydes formés par oxydation des acides gras ne peuvent céder de l'oxygène à la peau qu'à l'état naissant. S'ils ne s'en trouve pas la possibilité, ils forment avec les acides gras non oxydés des combinaisons complexes analogues à la quinhydrone, de sorte que le phénomène d'oxydation a lieu à peu près d'après le schéma :

```
 |              |          |         |
 HC             CH         HC — O — CH
 ||   + O² +    ||    =    |         |
 HC             CH         HC — O — CH
 |              |          |         |
```

Lors de la saponification ces combinaisons complexes sont détruites et les peroxydes passent, par modification intramoléculaire, à l'état d'oxyacides insolubles dans l'éther de pétrole. Ces modifications intramoléculaires donnent lieu à la formation de groupes hydroxyles, comme Lewkowitsch (*Chem. Rev.* **1902**, p. 151) l'a montré. Je considère aussi, comme à l'appui des hypothèses qui précèdent, les travaux récents sur les phénomènes d'oxydation dans les cellules vivantes (Bach et Chodat, *D. ch. Ges.* **1903**, p. 600) qui montrent que les peroxydes doivent avoir été préalablement activés par les ferments pour qu'ils cèdent leur oxygène.

En nous basant sur les considérations qui précèdent, nous dirons qu'on peut définir *le cuir chamoisé comme un sel, dans lequel les fibres animales partiellement oxydées jouent le rôle de base et l'acide gras, partiellement oxydé aussi, le rôle d'acide.*

B. — Tannage végétal ou au tan

Les agents tannants végétaux se rencontrent dans les écorces, le bois, les feuilles, les fruits et les excroissances pathologiques (noix de galles) ; ils en sont extraits par l'eau. On ne sait que peu de chose sur ces composés, et encore le peu que l'on sait est-il, comme le dit Kœrner, matière à révision. On sait en tout cas que les acides tanniques donnent, par distillation sèche, des phénols polyvalents, la pyrocatéchine, le pyrogallol ou les deux ensemble. Kœrner définit les acides tanniques des plantes « dérivés carboxylés des hydrates de carbone cycliques qui sont en relation intime avec les acides phénolcarboniques et avec la série terpénique. » Si l'on remplace les mots hydrate de carbone par le terme hydrocarbure, la définition s'applique sans autre à l'acide sylvinique $C^{20}H^{30}O^{2}$, la partie acide de la résine de pin, qui possède vraisemblablement la formule :

```
          CH³               COOH
          |                 |
          C                 C
       //   \             /   \\
    HC        CH — HC          CH
    |         |     |          |
    H²C       CH — HC          CH²
       \     /       \        /
         CH            CH
         |             |
         C³H⁷          C³H⁷
```

et qui peut être considéré comme un produit d'oxydation de l'essence de térébenthine $C_{10}H_{16}$, bien que cette réaction n'ait pas encore été effectuée. On sait depuis longtemps (*Ann. Chem.* CXLIII, 290, *Arch. Pharm.* CCXXXII, II, 1) qu'au point de vue physiologico-botanique, les acides tanniques sont voisins des résines Knapp a mis en évidence cette propriété : « Les composés voisins des résines, mais solubles dans l'eau, l'acide tannique, l'acide picrinique, sont précipités très facilement par les fibres animales. » La ressemblance du tanin et de l'acide sylvinique s'accentue encore du fait de leur commune oxydabilité. Dans l'étude de l'acide sylvinique (*Zeits. f. ang. Ch.* **1901**, pp. 1203 et 1207), j'ai trouvé qu'il était à peu près impossible d'obtenir une préparation qui ne fut absolument pas oxydée. On observe le même fait pour les tanins qui se modifient sous les mains de l'expérimentateur en donnant des « phlobaphènes » colorés. On pourrait considérer ceux-ci suivant Etti, comme des anhydrides des tanins. Kœrner a montré cependant (*Ledermarkt* **1897**, nos 37, 40 et 53) que certains tanins sont formés grâce à un processus d'oxydation. On a observé ce fait accidentellement dans un autre cas. Quand on a appliqué à la détermination gravimétrique de la poudre de peau la méthode de Lowenthal pour la détermination des tanins (titrage en solution acide par le permanganate), on trouva (Schrœder (*Gerbereichemie*, p. 290) que le sumac seul donne par les deux méthodes à peu près le même résultat. Dans tous les autres cas, la nouvelle méthode donnait des résultats trop élevés. Or le tanin du sumac, caractérisé par sa coloration claire, peut être considéré comme exempt de phlobaphène, alors que les autres tanins en renferment tous. Or si les tanins renfermant du phlobaphène s'oxydent moins énergiquement que celui qui n'en contient pas, cela caractérise le phlobaphène comme un produit d'oxydation des tanins. On sait que ces derniers sont très oxydables ; le tanin de l'écorce de chêne absorbe, par exemple, en solution aqueuse 12,8 % de son poids d'oxygène (*Wien. Akad. B.* LXXII, p. 165, voir aussi *Zeits. f. ang. Ch.* **1891**, p. 104).

Et le fait suivant ne nécessite-t-il pas aussi l'analogie que nous admettons entre l'acide sylvinique et les tanins ? Parmi ces derniers, ceux qui fournissent des phlobaphènes sont des combinaisons non saturées, c'est-à-dire renferment des noyaux benzéniques partiellement réduits. C'est, en fait, ce que Knox et Prescott ont trouvé dans le tanin de Kola et Etti considérait déjà le tannin de catéchine comme une combinaison d'acide tétrahydroprotocatéchique et de phloroglucine (*Wien. Akad. B.* LXXIV, p. 335).

L'indice d'iode est un critérium bien connu pour les doubles liaisons entre atomes de carbone. Bœttinger (*Chem. Zeitg.* **1897**, p. 640) a étudié les tanins à ce point de vue, ses résultats varient mais sont tous nettement positifs. Ils pourraient, à vrai dire, être provoqués par les groupes hydroxyle phénoliques, car, d'après mes essais (*Zeits. f. ang. Ch.* **1901**, p. 1225) les hydrocarbures et les acides aromatiques

ne réagissent pas avec la solution iodée de Hübl, tandis que les phénols réagissent, même s'ils sont partiellement réduits. La facilité avec laquelle s'oxydent les tanins peut aussi s'expliquer par la présence de groupes hydroxyle phénoliques, c'est le cas, par exemple, pour le pyrogallol. Le tanin, dont la constitution comme acide digallique est devenue douteuse, ne renferme probablement pas de noyau benzénique réduit. Peut-être la pyrocatéchine et le pyrogallol qui, comme nous l'avons vu, doivent participer à la constitution du tanin, donnent-ils aussi par oxydation des peroxydes, et ceux-ci, composés instables, subissent-ils une transposition moléculaire. En tous cas, ces produits d'oxydation ne sont pas, comme les quinones, cristallisables, ils sont, comme les phlobaphènes, amorphes et de coloration plus foncée que le produit initial. Par contre, les phénols ne peuvent former de peroxyde que par élimination d'hydrogène à l'état d'eau, tandis qu'il peut y avoir simple addition d'oxygène pour les combinaisons non saturées. Ce n'est donc qu'en admettant un noyau benzénique partiellement réduit qu'on rend les tanins tout à fait analogues à l'acide sylvinique et aussi aux acides non saturés de l'huile de poisson. En effet Bæyer a montré que les combinaisons aromatiques à noyau partiellement réduit se comportent comme les combinaisons non saturées de la série grasse.

Les phlobaphènes ne sont plus des peroxydes. C'est ainsi qu'on prépare le phlobaphène du chêne (*Wien. Akad. Ber.* **56**, p. 387) en traitant par l'ammoniaque les écorces épuisées à l'eau et en précipitant la solution ammoniacale par l'acide chlorhydrique. Par contre, nous allons citer des expériences qui montrent qu'on peut envisager les phlobaphènes comme produit par une transposition moléculaire des peroxydes et que, analogues aux « acides gras oxydés » et « aux acides résiniques oxydés » on peut les appeler « tanins oxydés ». On traita de la farine de myrabolane (fruits de *Terminalia chebula*, arbre indien) par de l'eau froide et on filtra le liquide jaune clair obtenu. Celui-ci est d'abord absolument limpide, mais au bout de peu de temps il se trouble et le phlobaphène se sépare en un précipité amorphe jaune. On favorise cette séparation en élevant la température. Si l'on fait bouillir une partie du liquide limpide initial on observe déjà pendant le refroidissement un trouble qui va s'accentuant alors que le liquide non chauffé n'en présente pas trace. L'oxygène de l'air ne prend nullement part à cette précipitation, car elle a lieu sans lui. Par contre, on la ralentit au moyen de réducteurs. Deux flacons furent remplis à moitié, l'un d'eau distillée, l'autre d'une solution diluée de sulfite de soude. On ajouta alors dans les deux flacons la solution de myrabolane, on ferma hermétiquement et on agita. La première solution commença à se troubler au bout d'un quart d'heure, l'autre était encore absolument limpide au bout de cinq heures. Elle commença enfin à se troubler, mais la quantité de précipité formé en un jour était beaucoup moindre que celle formée dans le même laps de temps dans l'autre solution. Le phlobaphène doit donc être renfermé dans le tan sous une forme soluble. Il ne peut s'agir là d'un peroxyde actif, la solution ne séparant pas d'iode d'une solution d'iodure de potassium. On peut supposer que l'oxydation des tanins donne naissance à des peroxydes qui forment, avec les molécules non oxydées, des combinaisons quinhydroniques. Celles-ci sont saponifiées par l'eau comme les combinaisons analogues des huiles résiduelles par la soude.

Le précipité de myrabolanephlobaphène est, au début, soluble totalement dans l'alcool et dans l'eau chaude. Mais à l'air il se colore et devient alors partiellement insoluble dans ces liquides. Nous avons observé les mêmes phénomènes pour les oxyacides gras et les oxyacides résineux.

On a reconnu depuis longtemps, sans l'expliquer clairement, que les produits d'oxydation des tanins jouaient un rôle dans le tannage. D'après Bœttinger (*Ann. Chem. Pharm.* **202**, p. 269) les seuls tanins qui peuvent provoquer la formation du cuir sont ceux qui peuvent former des phlobaphènes. Bœttinger a tiré cette conclusion du fait que l'extraction du cuir au tan par les alcalis ne lui fournit que des phlobaphènes. Kœrner (*Beitrage*, etc., I, p. 25) lui objecte que les tanins eux-mêmes donnent des phlobaphènes avec les alcalis. Il concède que ces composés ont une influence sur les propriétés du cuir, en particulier sur sa solidité, mais il nie qu'ils provoquent sa formation, le sumac, produit très estimé en tannerie étant jaune clair et très stable.

Par contre, en conformité avec la théorie de Bœttinger, on sait que la peau absorbe bien le tanin exempt de phlobaphène mais ne donne pas avec lui un cuir utilisable. Il manque de corps et restitue à l'eau la majeure partie de son tanin. Si, dans l'hypothèse de Bœttinger, on substitue au mot phlobaphène le mot peroxyde, on arrive à une analogie complète entre le tannage végétal et le chamoisage, c'est-à-dire qu'on définit le cuir au tan *un sel dans lequel les fibres animales partiellement oxydées jouent le rôle de base et le tanin partiellement oxydé le rôle d'acide.*

Si l'on veut étudier à ce point de vue les processus du tannage végétal il faut s'occuper en premier lieu du rôle des tanins dans la vie des plantes. On a donné déjà bien des réponses différentes à cette question. Les tanins serviraient de mode de protection contre les animaux ou, sous forme de glucosides, de véhicule aux hydrates de carbone. Kœrner tient pour prouvée la première de ces hypothèses et met en doute la seconde. Il croit, d'autre part, que les tanins peuvent contribuer à la formation des alcaloïdes, des terpènes, des résines et, en général, de toutes les combinaisons cycliques. Procter (*Gerberei chemische Unters*, p. 46) estime que les tanins sont un produit final sans valeur des échanges végétaux. Je me suis fait la théorie suivante en m'appuyant sur les hypothèses que j'ai précédemment émises. Les tanins sont, pour les plantes, une sorte de réservoir où s'accumule l'oxygène en excès et d'où peut être pris l'oxygène nécessaire. Dans les deux cas, il faut qu'il y ait intervention d'un ferment qui tantôt provoque la formation de peroxydes (oxydases), tantôt libère les peroxydes de la combinaison quinhydronique qu'ils ont formée avec les molécules de tanin non oxydées (peroxydases). Les phlobaphènes, formés par l'action de l'eau en excès sur les molécules doubles, ne doivent avoir, en tant que produit de transformation des peroxydes, à peu près aucun rôle physiologique.

Et si l'on demande si les ferments ont aussi une importance en tannerie, on peut remarquer ce qui suit : On dit que les oxydases sont détruites au-dessus de 70°. Les peroxydases peuvent supporter l'ébullition du liquide mais sont tuées par une ébullition prolongée. Il en résulte que, très vraisembla-

blement les sauces préparées par le tanneur ne renferment pas de ferment, mais que dans le tannage en fosses, où la température est peu élevée, la collaboration des ferments n'est pas exclue.

Dans le tannage en fosses, l'extraction du tanin est concomitante avec le processus même du tannage. Dans la fosse on place d'abord du tan en petits morceaux, une peau, une couche de tan, etc. et là-dessus une petite quantité d'eau ou de sauce tannique. On couvre ensuite la fosse de façon à y empêcher le renouvellement de l'air. Il ne peut donc y avoir formation nouvelle de peroxydes. Mais il n'y a pas non plus échauffement, de sorte que les peroxydases existantes peuvent agir. On ne peut encore décider si c'est à leur action qu'est due la séparation des molécules doubles ou si l'eau seule suffit.

En tout cas la transformation des peroxydes en phlobaphène est empêchée parce que la peau agit comme réducteur. Ce qui est encore caractéristique pour le tannage en fosses, c'est que le liquide tannant a, durant toute la durée de la réaction, la même concentration, c'est une solution saturée froide ; elle extrait du tan la quantité de tanin qu'elle cède à la peau. De ce fait on a l'avantage d'un tannage excessivement égal et l'inconvénient d'une action très lente, neuf mois et plus. Néanmoins, c'est un fait connu que malgré toutes les méthodes actuelles de tannage rapide, c'est la méthode en fosse qui fournit la meilleure qualité de cuir.

Comme dans le chamoisage, dans le tannage végétal, la peau s'imprègne aussi de tanin non oxydé et il est à supposer que pour obtenir le meilleur cuir il y a un rapport qui est préférable entre les quantités de tanin non oxydé et oxydé employées. Comme jusqu'ici c'est le tan de chêne qui donne les meilleurs résultats on pourrait conclure que cette proportion est la même que celle existant dans cette écorce, soit 4 parties de tanin non oxydé pour 1 de tanin oxydé. Mais il faut aussi tenir compte du fait que les composants qui ne tannent pas ont aussi leur importance.

La combinaison du tanin avec les fibres de la peau doit aussi se faire de façon que les groupes carboxyles du premier se fixent à un atome d'azote basique de la peau. Même si, comme le croit Kœrner, les tanins ne renfermaient pas de groupe carboxyle proprement dit mais un groupe lactonique, cette combinaison pourrait encore se faire.

Le tannage en sauce est tout autre que le tannage en fosses. On y travaille exclusivement avec des dissolutions aqueuses de tanin, en commençant par des dissolutions très diluées et en les renforçant peu à peu. Jusqu'à il y a 50 ans, le tanneur préparait lui-même tous ses liquides en extrayant le tan. On savait déjà que la température à laquelle se fait l'extraction joue un grand rôle et qu'elle devait être aussi basse que possible quitte à laisser quelque peu de tanin dans l'écorce. Toutefois cette extraction avait toujours lieu au-dessus de 70°, de sorte que, comme nous l'avons dit, les sauces ne pouvaient plus renfermer d'oxydases. Cela n'a cependant que peu d'importance : on peut présumer qu'en solution aqueuse diluée, donc dans des conditions toutes différentes de celles où ils sont dans les plantes, les tanins peuvent, sans l'intervention des ferments, fixer de l'oxygène. D'autre part il n'est pas impossible qu'il subsiste des peroxydases dans la sauce, ainsi qu'une certaine proportion de molécules complexes car, en général, la décomposition par l'eau n'est pas aussi rapide que pour le tanin de myrabolane. Il se pourrait donc qu'il y ait, dans une proportion beaucoup moindre, une formation de cuir identique à celle qui se produit dans les fosses.

Actuellement la fabrication industrielle d'extraits très commodes pour le tanneur a pris une grande extension. La concurrence fait que le fabricant doit extraire des écorces la quantité maximum de tanin. Pour cela il faut de grandes quantités qu'il faut évaporer ensuite. Au cours de cette opération on détruit non seulement surement tous les ferments, mais encore on fait passer à l'état de phlobaphène la plus grande partie des peroxydes. On observe donc, que, si l'on a pas employé des moyens de prévention, ces extraits sont difficilement et incomplètement solubles dans l'eau. Cela est surtout vrai pour les tans qui renferment beaucoup de tanins oxydés, comme le quebracho. On en est donc arrivé à prévenir cette transformation : les extraits de quebracho « solubles à froid » sont actuellement préparés avec addition de sulfite ou de bisulfite de soude. En se plaçant au point de vue de la nouvelle théorie du tannage, on conçoit que des extraits de ce genre soient facilement solubles dans l'eau froide et qu'ils tannent très rapidement. D'une part, ces tanins réduits sont plus près de l'état cristallin, d'autre part ils peuvent fixer plus d'oxygène que s'ils étaient mélangés de leurs produits d'oxydation. Qu'en est-il de cette fixation d'oxygène dans le tannage en sauces ?

Il faut constater d'abord une infériorité sur le chamoisage. Le volume de liquide comparé au volume de la peau est infiniment plus considérable. Le contact entre l'agent tannant et la peau est donc moins intime et la possibilité que les peroxydes formés rencontrent immédiatement la peau moindre. Il en résulte qu'on ne peut éviter qu'une partie de ces peroxydes forment des phlobaphènes qui ne peuvent plus céder d'oxygène à la peau. Ce qui le prouve, c'est que les sauces sont d'autant plus colorées qu'elles servent depuis plus longtemps. Dans les cuves, les peaux tombent au fond et ne profitent par conséquent pas de l'absorption d'oxygène qui peut avoir lieu à la surface du bain. Il est vrai qu'on agite aussi souvent les peaux, dans le tannage en tonneaux rotatifs, par exemple. Il se pourrait aussi que, dans ce cas, ce soit comme Kœrner le pense, le mouvement qui favorise l'action du tanin en offrant continuellement à celui-ci de nouvelles places perméables. Il n'en reste pas moins que les sauces s'oxydent autant qu'il leur est possible au contact de l'air. Un autre avantage du tannage en tonneaux rotatifs est qu'on réduit ainsi notablement le volume de sauce à employer. En tous cas l'absorption d'oxygène par la peau est plus faible que dans le tannage en fosses et cela se remarque facilement aux propriétés du cuir obtenu.

Une fois le tannage complètement terminé, il se peut que la peau et le tanin s'oxydent encore. La combinaison avec la peau n'altère pas les molécules doubles, les tanins peuvent donc, dans le cuir, au moins, tant qu'il y reste suffisamment d'humidité, absorber de l'oxygène, d'autant plus qu'ils présentent une surface absorbante bien supérieure à celle qu'ils ont en solution. L'oxydation peut se faire pendant la dessiccation lorsque l'eau renfermée dans les pores est peu à peu remplacée par de l'air ; on

voit en effet que, dans les séchoirs on renouvelle constamment l'air par une ventilation convenable. Quand les pores sont obstruées par de la graisse, cette oxydation peut encore être superficielle. La peau oxydée est plus stable à l'eau et cette oxydation finale peut former une couche protectrice pour l'intérieur du cuir. Conformément à ces faits on observe que le cuir laissé longtemps dans les dépôts cède moins de tanin à l'eau que le cuir fraîchement tanné. Mais les parties internes elles mêmes peuvent s'oxyder si le lubrifiant renferme des peroxydes. Le cuir supérieur n'est pas absolument saturé de tanin, il cède à l'eau bouillante un peu de gélatine, tandis que le cuir inférieur ne perd que du tannate de gélatine. Les couches internes, tannées partiellement peuvent donc réagir avec les composés complexes des huiles résiduelles employées comme lubrifiant comme avec le tan dans les fosses. On ne sait comment se produit la séparation des molécules complexes. On aurait, là encore, pu penser aux peroxydases. Mais Simand (*Der Gerber* 1890, n° 390) a montré que du cuir supérieur, lubrifié aux huiles résiduelles, ne cédait plus qu'une partie de ces corps gras à l'éther de pétrole. Knapp, bien auparavant, avait pensé que le lubrifiant agissait comme un nouveau tannage.

Si les tanins, à l'intérieur des plantes, servent d'agents de réduction, les tans doivent renfermer des peroxydes réduits, c'est à dire des oxydes. Du fait que ceux-ci conservent leurs carboxyles intacts, ils peuvent se combiner aux molécules de la peau, la réaction est seulement très lente en raison de leur constitution amorphe. On n'a pas à craindre qu'ils exercent une mauvaise influence sur le cuir, car les peroxydes initiaux y sont aussi contenus à l'état d'oxydes. Par contre il est probable que les phlobaphènes fournissent un cuir de moins bonne qualité, car nous avons vu qu'ils sont peu stables et cette instabilité subsiste dans le cuir. Les expériences de Parker et Gansser (*Collegium* **1902**, p. 57) font penser que c'est à une forte teneur en phlobaphène qu'est due la tendance du cuir à se fendiller, car on fait disparaître cette tendance par traitement au bisulfite, c'est-à-dire par réduction.

La longue durée du tannage en fosses a de tout temps été le gros souci des tanneurs et l'on a proposé nombre de procédés pour l'abréger. Ce sont surtout le tannage électrique (*Zeits. f. ang. Ch.* **1891**, 562, **1894**, 67, 278, 402, 563.) et le procédé Durio (D. R. P. 75 324) qui ont beaucoup fait parler d'eux au cours de ces dernières années. D'après le premier, on fait passer à travers le liquide tannique un courant électrique qui doit favoriser l'absorption du tanin par la peau. Procter (*Cantor lectures* p. 35) estime qu'on augmente ainsi la diffusion, qu'on élève la température du liquide, mais qu'on décompose une certaine quantité de tanin. En tout cas les tonneaux rotatifs, jusque-là peu employés, jouent un grand rôle dans le procédé. L'addition d'essence de térébenthine aux sauces, préconisée par Worms et Bali (D. R. P. 41 516) est d'un intérêt spécial au point de vue de la nouvelle théorie du tannage. L'essence de térébenthine étant un réducteur, elle doit se substituer à la peau vis à vis des peroxydes naissants et être ainsi plus nuisible qu'utile. En fait le procédé électrique non plus n'a pas rempli les espérances qu'on fondait sur lui.

Le procédé Durio emploie dès le début des lessives concentrées et le tonneau rotatif. On pourrait croire qu'on risque ainsi le « tannage à mort » qui se produit dans une opération trop rapide. Les couches externes de la peau absorbent tant de tanin que les pores s'obstruent et que les couches internes demeurent telles quelles. D'autre part on ne peut préparer en sauces concentrées qu'avec des extraits, elles sont, par conséquent, riches en phlobaphènes. Cet inconvénient peut cependant être évité par l'emploi d'extraits réduits. On prétend, en tout cas, qu'on obtient par le procédé Durio un cuir de très bonne qualité.

La méthode de tannage rapide de Schmidt (D. R. P. 115 049) moins connue est très intéressante. Schmidt observe qu'on croit depuis longtemps que l'oxygène de l'air joue un rôle quelconque dans le tannage. On a donc essayé de favoriser le tannage en exposant successivement la peau à l'action du liquide tannant et à l'action de l'air. Mais on reconnut qu'il se formait alors entre les fibres de la peau une croûte brune qui empêchait l'action subséquente du tanin. Schmidt considérait cette croûte comme constituée par un oxyanhydride peu soluble du tanin. Les phlobaphènes, auxquels on a sans nul doute affaire ici, présentent en effet une grande facilité à perdre de l'eau. Les autres idées de Schmidt semblent être moins exactes. Il donne à cet oxyanhydride le rôle principal, croit qu'après des mois de contact avec l'eau il s'hydrate et peu pénétrer la peau en solution très étendue. Cet oxyanhydride devait aussi avoir la propriété d'être absorbé par la peau sans être dissous. Schmidt cherchait à réaliser sa théorie de la façon suivante : On verse dans une cuve tournante, pouvant être fermée hermétiquement, de la sauce et on introduit les peaux. L'espace vide renferme de l'oxygène, de l'air ozonisé ou de l'air pur. Plus le tannage avance, et plus la porosité de la peau diminue, en raison de l'action astringente du tanin, plus aussi l'action oxydante devient faible, par suite même de l'oxydation déjà produite. Nous ne savons pas si ce procédé est encore employé.

Nous avons vu que les considérations qui précèdent affaiblissent notablement le principe de Knapp que les propriétés chimiques des tanins sont très variables. Pour le tannage animal comme pour le tannage végétal, les tans sont des acides non saturés ou des peroxydes de ces acides qui réagissent avec la peau, fonctionnant comme base pour former le cuir.

La théorie que nous venons d'exposer présente aussi un certain intérêt au point de vue médical. On sait depuis longtemps que la tuberculose est excessivement rare chez les tanneurs, sans qu'on ait jusqu'ici pu donner de raison sérieuse pour ce fait. Or comme les tans et aussi le cuir absorbent l'oxygène, il est à présumer que l'air des tanneries est particulièrement riche en azote. L'emploi d'air appauvri n'est pas une nouveauté, on a déjà cherché à combattre les bacilles de la tuberculose par des inhalations d'air privé d'une partie de son oxygène au moyen du sulfate ferreux.

C. — Tannage minéral

Une différence fondamentale entre les tannages animal et végétal et le tannage minéral est que dans ce dernier les tans ne sont pas des acides, mais des sels ou des bases comme l'alumine ou l'hydrate de chrome. Si donc ce cuir est aussi un sel dans ce dernier cas, la peau doit jouer le rôle d'acide. Or, la chose est possible, car tandis que pour les albuminoïdes proprement dits la présence de groupes carboxyles est douteuse, Paal a montré que la glutinopeptone en renferme en tous cas un et nous pouvons dès lors admettre que c'est aussi le cas pour la peau ionisée. J'ai trouvé aussi qu'en traitant la peau par une solution alcoolique de soude, les produits obtenus renferment des quantités variables de sodium. Le cuir au chrôme peut donc être une combinaison chimique bien que sa teneur en chrôme soit très variable.

Parmi les divers modes de tannage minéral, le tannage à l'alun est connu depuis des siècles. Il utilise comme tan principalement l'alun et le sel marin. On obtient ainsi un cuir doux de bonne qualité qui présente cependant le défaut d'être détanné par l'action continue de l'eau. C'est pour cela qu'on le traite aussi, dans certaines modifications du procédé, par la farine et le jaune d'œuf.

Tandis que Berzélius pensait que la peau s'imprègne d'une combinaison basique d'alumine, Knapp (*Dingl. Pol. J.* **181**, 311) admet que l'alun est absorbé tel quel par la peau et que cette absorption est facilitée par le sel marin. Il ne se produit pas de double décomposition entre le sulfate d'alumine et le chlorure de sodium. Les composants tannants de l'opération seraient donc des combinaisons aluminées de la farine et du jaune d'œuf.

D'après Reimer (*Dingl. Pol. J.* **205**, p. 253. **358**, p. 457) l'action de l'alun est multiple, il agit à la fois comme acide et comme tan et par ses propriétés antiseptiques. Il subit au cours du tannage, une séparation, de telle sorte que le sulfate de potasse demeure en solution et que le sulfate d'alumine se combine de diverses façons à la peau. En l'absence de toute chaux et en présence d'un excès modéré de sel marin, c'est du sulfate neutre d'alumine qui se précipite dans la peau. Plus on augmente la proportion de chaux de la peau et de sel marin du liquide, plus aussi le sel fixé est basique. Le sel marin favorise l'endosmose et, par conséquent, la séparation des combinaisons qui ne prennent pas part au processus du tannage : le sulfate de potasse et l'acide sulfurique qui tendent aussi à augmenter le pouvoir absorbant. Koerner estime que cette action du sel marin n'existe pas en réalité et qu'il agit seulement comme déshydratant.

Eitner (*Der Gerber* **1896**, p. 14. **1900**, p. 71) a émis l'idée qu'un sel $3\,Al^2(SO^4)^3 . Al^2O^3$ passe en solution et que la peau absorbe un sel acide. Philip s'est élevé contre cette manière de voir (*Zeits. f. ang. Ch.* **1897**, p. 680) ; il a traité de la poudre de peau par une solution à 2 % d'alun ; avant l'opération, il trouve dans la solution le rapport $Al^2O^3 : SO^3 = 7{,}12 : 100$ et après l'opération $Al^2O^3 : SO^3 = 5 : 100$. Bien que la solution fut fortement acide — le sulfate neutre d'aluminium donne le rapport $Al^2O^3 : SO^3 = 42{,}5 : 100$ — la peau avait absorbé un sel basique.

Etant donnée la grande ressemblance des sels de fer et d'alumine, on devait tenter d'employer les premiers en tannerie. En fait un brevet anglais a été pris en 1794 sur ce sujet. Knapp a étudié très à fond ce mode de tannage. Il a employé d'abord des savons ferrugineux (E. P. 2716) qu'il faisait agir sur la peau ou qu'il formait dans la peau même par double décomposition. Il a employé ensuite du sulfate ferrique basique (D.R.P. 444) qu'il a combiné ensuite à des albuminoïdes et à d'autres substances organiques (D.R.P, 10518). Le cuir au fer de Knapp ressemblait comme aspect au cuir au tan, mais n'était pas aussi durable.

J'ai préparé du cuir au fer d'après une méthode copiée sur le procédé au chrôme à un bain. J'ai obtenu un cuir tanné à fond et d'une belle couleur jaune. Humide il était souple, surtout après qu'on eut enlevé l'excès d'acide au moyen d'une solution de borax. Par dessiccation il devint cassant, ce qui montre que les fibres de la peau se collaient les unes aux autres, tandis que le cuir au chrôme reste suffisamment souple, même si on l'a desséché sans aucune addition. Koerner trouve l'explication de cette différence dans le fait que l'hydrate de chrôme peut, peut-être, combiner plus d'eau que l'hydrate de fer. En fait, on peut admettre à priori qu'une quantité minimum d'eau liée hygroscopiquement est nécessaire pour que le cuir reste souple, ce minimum est voisin de 14 % pour le cuir au tan, d'après Schroeder. Il semble être beaucoup plus élevé pour le cuir au fer, le cuir durci préparé par nous renfermait en effet encore 16,8 % d'eau. Il n'y avait pas non plus défaut de matières tannantes ; la teneur en cendres était de 5,3 % et Groeter indique pour le cuir au chrôme un minimum de 3 % Cr. Il doit donc y avoir des raisons spéciales pour que le cuir au fer soit défectueux, à moins qu'on ne veuille simplement dire : comme ceux des autres acides les divers sels formés par la peau présentent des propriétés différentes.

Les sels de chrôme ont été en premier lieu appliqués en tannerie par Cavalin en 1853. Il employait des chromates acides mélangés à des sels d'alumine et à des sels ferriques agissant comme réducteurs. Knapp semble avoir délaissé le chrôme pour le fer. Il a indiqué en 1858 les principes du tannage au au chrôme à un bain en écrivant : « La réaction acide des sels ferriques et des sels de chrôme fournit un cuir cassant. Mais si l'on additionne la solution chlorhydrique des oxydes de fer ou de chrôme par une quantité de soude pour amener leur neutralisation totale sans formation de précipité, les combinaisons de ces métaux se déposent facilement et abondamment dans la peau. On ne peut que regretter que Knapp se soit donné comme objectif le tannage au fer — vraisemblablement à cause du bas prix des sels ferriques.

Après Knapp, c'est surtout Heinzerling (D.R.P. 5298, 10665 et 14769) qui propagea le tannage au chrome. Il employait aussi bien le bichromate que les sels d'oxyde de chrôme et combinait ces compoés, à un grand nombre d'autres produits chimiques : alun, sulfate d'alumine, sel marin, zinc métallique, ferro et ferricyanure de potassium (pour noircir), chlorure de baryum, acétate de plomb, savons, stéarine, paraffine etc. L'emploi simultané de la paraffine et de l'acide chromique doit, d'après Heinzerling,

donner lieu à une oxydation de la paraffine et par suite à une combinaison chromique insoluble et fortement adhérente aux fibres animales.

Il donne comme preuve de cette supposition que si l'on coupe le cuir, la section d'abord jaune devient de plus en plus vert blanchâtre, surtout sous l'inflence de la lumière. Etant donné l'indifférence de la paraffine, aux actions chimiques, il est probable que la réduction de l'acide chromique est due à d'autres causes. Il faut regretter de nouveau que Heinzerling n'ait pas attaché plus d'importance à la réduction de l'oxyde de chrome par les fibres animales : il n'aurait pas ainsi laissé aux américains la découverte du tannage au chrôme à deux bains. Tandis que le cuir au chrôme de Heinzerling ne pouvait concurrencer sérieusement le cuir au tan, la question devint tout d'un coup différente, en 1884, avec le procédé de Schultz (U.S.A.P. 291784/5). Le principe du procédé est très simple. Les peaux sont imbibées d'une solution acide de bichromate de potasse, et l'acide chromique est réduit sur les fibres de la peau par un bain d'hyposulfite de soude. Après ce procédé à deux bains, Dennis en 1893, proposa sa méthode à un seul bain (V.S.A.P. 495028) dont le principe avait déjà été indiqué par Knapp. D'Amérique le tannage au chrôme revint en Europe et l'on prépare actuellement par ces deux procédés, des quantités considérables de cuir.

On peut considérer un procédé ultérieur de Heinzerling (U.S.A.P. 528162) comme une combinaison des méthodes à un et à deux bains : On emploie du chromate d'oxyde de chrôme et des combinaisons analogues avec ou sans réducteur. Ce procédé ne doit guère présenter d'avantages.

En nous basant sur ce que nous avons dit pour le tannage à l'alun, on peut, à priori, admettre que, dans le procédé au chrôme à un bain, la peau absorbe un sel basique de chrôme. Krutwig et Dalimier (*Wiss. techn. Beit. d. Ledermarkt* **1889** p. 33) estiment cependant que cette supposition n'est pas fondée. Ils immergeaient dans une solution de sulfate de chrôme un morceau de peau et trouvèrent le même rapport SO^3 : Cr^2O^3 avant et après l'opération ; ils en conclurent que le sulfate de chrôme était absorbé tel quel.

Procter et Griffith (*Wiss. techn. Beit. d. Ledermarkt* **1889**, p. 50) sont arrivés à un autre résultat. Ils ont constaté d'abord, contrairement aux données de Knapp, que, dans l'emploi concomitant de sulfate de chrôme et de sel marin, il se produit un équilibre auquel participent toutes les bases et tous les acides et qu'il faut tenir compte de ce fait pour l'analyse du cuir au chrôme. Leurs essais furent effectués avec de l'alun de chrôme rendu basique par addition de carbonate de soude. Avec et sans sel marin — sel qui retarde et ne favorise pas le tannage — le sel absorbé par la peau était plus basique que le sel restant en solution. On expliqua la divergence de ces résultats en disant que Krutwig et Dalimier avaient employé un sel neutre de chrôme qui — au moins sans addition de sel marin — ne permet pas d'obtenir un cuir marchand. D'après Koerner c'est un fait connu que dans les solutions de sels basiques de chrôme il se produit souvent, au cours du tannage un dépôt d'oxyde de chrôme. Or, on peut considérer ces sels comme une combinaison d'oxyde de chrôme avec un sel neutre de chrôme. Ce dernier pénètre plus facilement la peau, puisqu'il n'est pas colloïdal et laisse ainsi dans la solution un excès d'oxyde de chrôme. Comme les acides pénètrent aussi facilement la peau, Krutwig conclut logiquement des données de Koerner que la peau absorbe plus facilement un sel acide qu'un sel basique. Il trouva cette hypothèse confirmée en une faible mesure avec un sel basique de chrôme de composition $Cr^2O^3 . 2Cr^2(SO^4)^3 + Aq$; en résumé il en conclut à nouveau que le sel tannant est absorbé tel quel par la peau et que le tannage au chrôme est un phénomène d'absorption.

A mon idée, les deux parties ont raison et la divergence des résultats ne provient que de la façon différente d'effectuer l'expérience. Déjà la préparation de la peau pour le tannage a été différente. Celles de Krutwig et Dalimier ont été épilées à la chaux, foulées puis soigneusement lavées. Or, sans emploi d'acide, on ne peut pas éliminer totalement la chaux parce que celle-ci est en partie, liée chimiquement à la peau, de sorte que dans l'expérience indiquée une partie de la peau existait à l'état de sel de chaux. Les essais ultérieurs de Krutwig ont été effectués avec de la peau épilée à l'étuve et très soigneusement lavée. Mais à l'étuve il se produit de l'ammoniaque qui subsiste aussi malgré ses lavages à l'état de combinaisons avec la peau. Procter et Griffith on traité la peau par une solution d'acide borique et de phénol. Grâce à cette opération, non seulement la chaux a été totalement éliminée, mais encore une partie de l'acide a été fixée chimiquement. La peau employée par les derniers était donc plus acide que celle dont se sont servis Krutwig et Dalimier, elle devait donc avoir plus de tendance à se combiner aux sels basiques. Mais les essais mêmes étaient effectués d'une façon différente. Krutwig et Dalimier suspendaient des morceaux de peau du poids de 4 grammes dans 600 cm³. de solution. Ils analysaient avant et après une portion aliquote de la solution. Le cuir obtenu était lavé mais on ne tenait aucun compte des eaux de lavage. Ils indiquent seulement qu'elles renfermaient, au début, un peu de chrôme. Il est probable que ce liquide était acide et que, finalement, le cuir obtenu, qui n'a pas été analysé, était acide. Procter et Griffith, par contre réunissaient les eaux de lavage à la solution, analysaient le cuir et y ont constaté, ce qui est sans nul doute exact, la présence d'un sel basique.

Je crois cependant que, dans ces essais, le sel soluble a d'abord été absorbé par la peau, non tel quel comme le croit Krutwig, mais dissocié en ses composants basiques et acide dont le premier vient se lier au carboxyle, le second à un azote basique de la peau, pour repasser partiellement en solution au cours du tannage. Hofman et Pauli (*Arch. Physiol.* **1889**, p. 340) ont montré que les albuminoïdes peuvent se combiner chimiquement aux sels neutres. Paal a préparé (*D. Ch. ges.* **1894**, p, 1827) une combinaison d'albuminopeptone et de sulfate de plomb ; cette combinaison est soluble, ce qui montre bien qu'il y a eu dissociation du sulfate de plomb. La dissociation du sel de chrôme dans le cuir est prouvée par le fait que celui-ci cède de l'acide et pas d'oxyde de chrôme à une solution de borax. Mais je crois aussi possible que la peau renferme suffisamment de chaux ou d'autres bases pour absorber un sel acide, parce que justement une partie de cet acide est employé à la neutralisation de ces bases. A ce point de vue, on peut expliquer d'une façon purement chimique la séparation d'oxyde de chrôme observée par Koer-

ner : la peau basique a enlevé au liquide une partie de l'acide qui maintenait l'oxyde de chrôme en solution.

Comme on le sait, le sulfate de chrôme violet, par ébullition de sa solution aqueuse est transformé en une modification amorphe verte. Comme d'après Knapp, un bon agent tannant doit être amorphe, le sel vert doit être préférable pour la teinture. Cela semble bien être le cas, tout au moins l'expérience suivante parle-t-elle en faveur de cette manière de voir. On plaça pendant 24 heures un gramme de poudre de peau en contact avec 5 grammes d'alun de chrôme dissous dans 100 cm³ d'eau. On filtra sur de la toile on comprima le précipité puis on le traita, pendant 24 heures, par 100 cm³ d'eau pure. Après l'avoir comprimé puis séché à 105°, on trouva une teneur en cendres de 0,44 %. Le même essai, répété avec une solution d'alun de chrôme préalablement bouillie donna un cuir à 1,28 % de cendres ; en ajoutant 0,5 grammes de carbonate de soude, on obtint un cuir à 2,52 % de cendres.

En ce qui concerne le procédé deux bains, Heal et Procter (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **1895**, p. 248) ont montré que le bichromate de po;asse n'est pas absorbé par la peau, tandis que si l'on met en liberté l'acide chromique par de l'acide chlorhydrique il est absorbé. Un excès de bichromate dans la solution acide est avantageux, de sorte qu'il est bon de ne pas ajouter au bain de bichromate toute la quantité calculée d'acide chlorhydrique. D'après Wunsch par contre, on ajoute, en pratique, une quantité d'acide plus élevée de sorte que le liquide, outre l'acide chromique, renferme de l'acide libre. Par contre le bain réducteur est moins acide que le calcul ne l'indique. Néanmoins la réaction s'effectue complètement d'après la réaction :

$$Na^2S^2O^3 + 2\,HCl = 2\,NaCl + H^2O + S + SO^2,$$

l'acide sulfureux formé réagit sur l'acide chromique pour donner du sulfate de chrôme

$$2\,CrO^3 + 3\,SO^2 = Cr^2(SO^4)^3.$$

de sel neutre est dissocié par la peau en oxyde de chrôme et acide sulfurique. Il se forme aussi un peu de ce dernier par réaction entre l'acide sulfureux et l'oxygène de l'air. L'acide sulfureux décompose aussi une nouvelle quantité d'hyposulfite. agit sur le bichromate non transformé et facilite l'absorption par la peau.

La décomposition du bichromate donne naissance à du sulfate de potasse. Le tan réel dans le procédé au chrôme est donc un mélange de sulfates de chrome et de potasse, soit l'alun de chrome. Le tannage consiste toujours en ce que le sulfate de chrome est dissocié en un constituant basique absorbé par la peau et un constituant acide qui favorise l'absorption.

Wunsch admet que le processus n'est pas tout à fait aussi simple, qu'il se forme des acides thioniques, etc..

Eitner est aussi partisan d'un excès d'acide dans le bain de chrome (*Der Gerber*, **1900**, p. 295). D'après lui, l'hyposulfite n'agit pas seulement comme réducteur, il transforme aussi, après disparition de l'acide, les sels neutres en sels basiques. Le soufre rendrait aussi le cuir souple. Stiasny (*Der Gerber* **1902**, p. 121) a encore élargi cette manière de voir. Bien que les deux bains renferment de l'acide chlorhydrique libre, il n'y a trouvé que peu de chlore. Il en conclut que le vrai principe tannant est le sulfate basique de chrome, formé d'après la réaction :

$$K^2Cr^2O^7 + 4\,HCl + 3\,Na^2S^2O^3 = Cr^2(OH)^4SO^4 + 2\,Na^2SO^4 + 2\,KCl + 2\,NaCl + 3\,S.$$

Dans le procédé à un bain, le sulfate basique de chrome est préférable au chlorure basique, le premier est aussi moins soluble et peut par conséquent se déposer plus facilement sur la peau.

Qu'en est-il maintenant de l'oxydation de la peau dans le tannage minéral ? Les sels d'oxyde de fer et de chrome peuvent céder de l'oxygène aux réducteurs énergiques. En faveur de cette théorie on remarquera que les sels des protoxydes de ces deux métaux ne sont pas des tans. On ne connait d'autre part pas de sels au minimum de l'aluminium, dans le tannage à l'alun, la peau ne peut donc s'oxyder. Conformément à ces faits, on observe que le cuir à l'alun est détanné par l'eau froide, tandis qu'on peut faire bouillir le cuir au chrome avec de l'eau sans l'altérer. La probabilité d'une fixation d'oxygène est encore plus grande dans le procédé à deux bains. Nous avons déjà vu que la peau enlevait de l'oxygène à l'acide chromique. La réaction doit cependant demander un certain temps. En fait, les peaux ne passent pas directement du bain de chrome au bain réducteur : il y a quelque heures d'intervalle.

On peut donc conclure que la nouvelle théorie s'applique aussi au tannage minéral : Pour obtenir un cuir stable et de bonne qualité, il faut, dans ce cas aussi, que la peau absorbe une certaine quantité d'oxygène.

Le cuir obtenu par tannage minéral est aussi une combinaison analogue aux sels, la peau y joue le rôle d'acide en se combinant à un oxyde de formule M^2O^3. Elle fonctionne en même temps comme base en se combinant à une quantité d'acide qui n'est pas nécessairement équivalente à celle de l'oxyde combiné.

Pour terminer nous résumerons sommairement les conclusions de ce travail :

Le tannage est un phénomène chimique. Le cuir est un sel dans lequel la peau peut fonctionner comme acide ou comme base. Tout tannage réel doit être accompagné d'une oxydation des fibres animales. Si celle-ci ne se fait pas le cuir obtenu est défectueux et n'est surtout pas stable à l'eau.

Je ne nie pas que les considérations contiennent beaucoup d'hypothèses, qu'il reste encore beaucoup de questions ouvertes nécessitant une étude complète qui, je l'espère, confirmera le point de vue auquel je me suis placé.

ÉCLAIRAGE

Détermination de l'eau dans le goudron

Par **M. J. Becker**

(*Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung*, vol. 45, p. 764)

Les consommateurs de goudron se plaignent fréquemment de la teneur trop forte en eau de ce produit, bien que le vendeur ne constate aucune mise en liberté d'eau, au moment de l'expédition de la citerne. Cette dernière circonstance est due, à mon avis, à ce que l'eau est très fréquemment contenue dans le goudron sous forme de fines gouttelettes, ce qui empêche sa mise en liberté, c'est-à-dire son apparition à la surface. Car, dans ce cas, la viscosité du goudron l'emporte sur la force ascensionnelle de l'eau à poids spécifique moindre. Souvent aussi, l'eau goudronneuse est si riche en sels ammoniacaux que les densités de l'eau et du goudron se confondent sensiblement, rendant ainsi impossible une séparation. Il serait donc désirable que le vendeur possède un moyen simple et rapide qui lui permettrait de soumettre le goudron à une analyse suffisamment exacte. Après bien des essais, je suis parvenu à imaginer une méthode et un appareil fournissant, en peu de temps, des résultats bien exacts. La méthode est basée sur le principe de la distillation dans le vide, en ayant recours à l'air entrant, le cas échéant dans l'appareil, pour précipiter le goudron produisant, au début, une très forte mousse.

L'appareil consiste en un ballon à fond rond, de 4-5 litres de capacité, surmonté d'une boule et suivi d'un réfrigérant Liebig et d'un serpentin qui communique, en même temps qu'un réfrigérant à boules, avec le collecteur de gaz, une forte trompe aspirante et le manomètre : entre ces deux derniers est intercalé le récipient.

Ces différentes parties sont baignées par l'eau de la manière suivante. L'eau de réfrigération sort d'un robinet et se rend successivement, dans les réfrigérants, après quoi elle s'écoule en faisant le vide dans le ballon au moyen d'une trompe.

Voici maintenant de quelle manière il faut procéder. On introduit dans le ballon environ 1 kilogramme de goudron à examiner, après quoi on relie ce ballon, qu'on place sur une toile métallique appropriée d'abord à un réfrigérant de Liebig placé presque horizontal, puis à un serpentin refroidi qui vient déboucher dans un tube collecteur vertical large fermé par un bouchon à trois trous à sa partie supérieure et fermé par un robinet en bas. (Les trois trous du bouchon donnent passage à un tube d'arrivée, à un robinet et à un tube de sortie traversant un réfrigérant à boules et relié à la trompe par l'intermédiaire du récipient). On attend que le goudron commence à bouillir. Ce point atteint — ce que l'on constate à la production d'un grand nombre de petites bulles s'élevant rapidement à la surface — on met en action la trompe aspirante. L'expérience m'a montré que les pressions les plus favorables sont de 400 millimètres au début, et de 700 millimètres vers la fin de la distillation.

Bientôt le goudron commence à mousser abondamment et s'élève rapidement jusqu'au col du ballon, mais une légère pression sur la pince placée sur un caoutchouc, reliée à un second tube entrant dans le bouchon du ballon fait entrer un peu d'air dans le ballon et la mousse cesse de se produire. On répète cette opération jusqu'à ce que le goudron ait perdu presque toute l'eau, ce que l'on constate par la cessation de crépitements dans le ballon. On continue alors à distiller jusqu'à la fin, le vide étant à son maximum, des huiles seules distillent et que les parois du ballon, noires au début, deviennent claires et transparentes. On le constate le mieux en plaçant, derrière le ballon, une flamme éclairante. Ce point atteint, on peut interrompre la distillation, c'est-à-dire on ouvre d'abord la pince et on ferme lentement la trompe aspirante. L'eau et l'huile distillées se trouvent dans le récipient collecteur en deux couches nettement séparées, et cela l'eau en bas, l'huile en haut. On recueille l'eau dans un gobelet taré et on pèse. Il est bon de faire chaque essai en double ; toute l'opération ne demande avec quelque habitude, que trois quarts d'heure. Si, par une circonstance quelconque, le goudron s'élève jusqu'au réfrigérant, on n'ouvre pas la pince, mais un robinet auxiliaire placé à la partie supérieure du serpentin : l'air rentrant chasse le goudron qui retombe dans le ballon.

Il va sans dire qu'on peut, de cette manière, combiner la détermination de l'eau avec celle des huiles. Seulement on doit, aussitôt qu'il y a formation d'un dépôt de naphtaline, purger d'eau le refrigérant Liebig et le serpentin, tandis que le réfrigérant à boules doit rester rempli. L'expérience m'a appris que ce grand système de réfrigération est nécessaire pour condenser toutes les vapeurs ; de plus on doit veiller à ce que le vide soit bien parfait, pendant toute la durée de la distillation, afin que la force de l'air rentrant l'emporte sur celle de la mousse. Si, par hasard, cette mousse était trop abondante, on diminue, pendant quelque temps, la flamme placée sous le ballon. L'opération décrite est tellement simple que tout garçon de laboratoire peut l'apprendre sans peine.

Pour voir jusqu'à quel point la méthode est exacte, j'ai fait, à plusieurs reprises, l'essai suivant. Un goudron, déshydraté par distillation répétée, a été reconstitué par addition d'huiles qu'il avait perdues par la distillation et de 100 grammes d'eau, et soumis alors à l'opération décrite plus haut. J'ai obtenu un minimum d'eau de 98,5 gr. et un maximum de 99,6 gr., c'est-à-dire des résultats très satisfaisants pour une analyse industrielle. Au lieu de 5 % que renferment quelques goudrons, on obtiendrait dans le cas le plus défavorable, 4,9 %, soit une différence de 0,1 %, différence tout à fait négligeable. De même, les essais parallèles faits sur un même échantillon sont bien concordants, comme le montrent les chiffres suivants :

I	II	I	II
4,90	4,89 % d'eau	5,41	5,41 » »
4,45	4,44 » »	3,56	3,56 » »
4,44	4,42 » »	3,21	3,19 » »

Mais comment peut-on prélever, à une citerne de goudron, un bon échantillon moyen?

Dans ce but, j'ai fait construire un siphon spécial dont voici la description : c'est un cylindre de fer blanc de 10 centimètres de diamètre et de 1 mètre de hauteur. A la partie inférieure, il forme une pointe conique percée d'une ouverture de 4 centimètres dans laquelle s'engage, en formant une fermeture bien étanche, un cône massif, mobile, fixé à une baguette. Lorsqu'on veut prélever un échantillon, on soulève le cône et on enfonce le siphon lentement dans la citerne. Lorsqu'on en touche le fond, on abaisse lentement la baguette, de manière que le cône ferme bien l'ouverture, on enlève le siphon en le prenant par les anses et on en vide le contenu en soulevant le cône. On prélève de cette manière des échantillons en différents endroits, on les réunit et on en fait un mélange bien homogène.

Production, commerce et consommation du pétrole

(*Journal fur Gasbeleuchtung et Wasserversorgung*, XLV, 41, 59 et 76)

I. — Production du pétrole

Les principaux pays producteurs du pétrole sont, comme on sait, les Etats Unis d'Amérique et la Russie ; on trouve encore du pétrole en Autriche-Hongrie, en Roumanie, au Canada, aux Indes Néerlandaises, au Japon et en Allemagne. La production de ces pays pour les années 1859-1900, est indiquée dans les tableaux I*a* et I*b*. Le pétrole se rencontre encore en Italie, en Grèce, en Perse, en Algérie, au Transvaal, au Mexique, au Vénézuéla, en Argentine, au Pérou, en Australie et dans la Nouvelle-Zélande. Les Etats-Unis d'Amérique et la Russie représentent plus de neuf dizièmes de la production totale, production qui avait atteint 15 771 631 tonnes, en 1898, et 16 754 838 tonnes, en 1899.

Jusqu'en 1897, les Etats-Unis occupaient la première place, au point de vue de la production du pétrole, mais à partir de 1898, ils ont été surpassés par la Russie. L'industrie pétrolifère américaine débute en 1859. En peu de temps, de nombreux puits sont établis et la production augmente considérablement. Cette augmentation ayant pour conséquence une baisse de prix, la production diminue quelque peu pendant les années 1863-1865.

Pendant les années 1866-1874, la production augmente sans cesse, mais pendant les années 1875-1876, elle diminue de 2 millions de barils environ dans les états de Pensylvanie et de New-York, qui possèdent les plus importants champs pétrolifères. L'augmentation que l'on constate, dans le tableau I*a*, pour l'année 1875, est due à ce qu'à partir de cette année on réunit, à la production totale, la production de l'Ohio, de la Virginie occidentale et de la Californie.

L'augmentation en 1877-1882 est assez considérable : la production des états de Kentucky et de Tenesee vient de s'ajouter. Pendant les années 1883-1888, la production est de nouveau un peu plus faible, mais les années 1889-1891 font voir une augmentation sensible. La production de 1891 n'a pas été atteinte dans les quatre années suivantes, et ce n'est que l'année 1896 qui fournit de nouveau un chiffre plus élevé. Pendant que les années 1897-1899 éprouvent un léger recul, l'année 1900 montre la plus forte production qui ait été atteinte.

TABLEAU I*a*

Production de pétrole brut dans les principaux pays en tonnes de 1000 kilogrammes

Années	Etats-Unis	Russie	Années	Etats-Unis	Russie
1859	264	—	1883	3 095 352	988 989
1860	6 600	5 000	1884	3 196 834	1 478 012
1865	329 696	9 354	1885	2 885 360	1 904 380
1870	694 418	28 728	1886	3 704 559	1 972 392
1875	1 605 452	136 240	1887	3 733 420	2 733 250
1880	3 469 768	358 300	1888	3 644 787	3 183 418
1881	3 651 283	663 000	1889	4 027 430	3 310 957
1882	4 027 430	827 346			

TABLEAU I*b*

Années	Etats-Unis	Russie	Autriche-Hongrie	Roumanie	Indes Néerlandaises (Iles de la Sonde)	Canada	Indes orientales	Japon	Allemagne
1890	6 048 593	3 979 510	92 640	53 300	—	107 020	—	8 160	15 226
1891	7 166 541	4 756 568	88 444	67 900	—	105 660	20 455	8 397	15 315
1892	6 667 206	4 896 327	89 892	82 500	—	109 080	29 084	10 934	14 527
1893	6 390 472	5 792 668	96 346	74 500	70 000	111 700	31 079	12 547	13 974
1894	6 513 476	5 161 707	113 992	70 550	71 000	116 000	44 506	20 712	17 232
1895	6 981 780	7 056 537	190 717	80 000	99 000	101 587	52 032	22 425	17 051
1896	8 046 768	7 106 220	264 525	75 570	152 000	101 682	60 228	31 275	20 395
1897	7 982 768	7 831 636	277 503	79 400	310 000	99 310	76 834	31 500	23 303
1898	7 308 079	8 226 438	277 675	106 570	386 000	101 928	76 207	37 500	25 989
1899	7 554 928	8 961 067	320 000	513 000	—	102 193	132 285	—	27 027
1900	8 329 279	9 833 820	—	—	—	—	—	—	50 375

Au point de vue de la production de pétrole, les districts suivants sont surtout plus importants : 1° le district des Apalaches ; 2° le district de Lima-Indiana ; 3° Florence, Colorado ; 4° Californie ; 5° Kansas ; 6° Texas ; 7° Wyoning. Le champ pétrolifère le plus ancien et le plus riche se trouve dans le district des Apalaches, qui comprend les états de Pensylvanie, de New-York, de la Virginie occidentale et de l'Ohio (partie sud-est) ; vient ensuite le champ pétrolifère du district de Lima Indiana. Voici en tonnes métriques [1], la production respective de ces deux districts : district des Apalaches, 1890 : 396 885 = 66,5 %; 1898 : 4 185 965 = 57,28 %; district de Lima-Indiana, 1890 : 1 990 346 = 32,91 %; 1898 : 2 682 415 = 36,7 %. En ce qui concerne la production de chaque état en particulier, celle de la Virginie occidentale a considérablement augmenté, dans les dernières années : 1890, 65 020 tonnes ; 1891, 317 621 tonnes ; 1898, 1 797 193 tonnes. Dans l'état de Pensylvanie et celui de New-York, au contraire, la production a notablement diminué : 1891, 4 357 219 tonnes ; 1898, 2 105 197 tonnes. On constate une forte augmentation pour la Californie.

L'augmentation de la production n'a été possible que par la mise en valeur de nouveaux champs et le forage d'un grand nombre de puits. Voici, à ce dernier point de vue, les chiffres pour les dernières années.

	District des Apalaches							
	1891	1892	1893	1894	1895	1896	1897	1898
Nombre de puits forés. . . .	3 388	1 968	1 980	3 763	7 136	7 824	6 072	4 792
Dont puits en activité. . . .	2 724	1 506	1 537	2 888	5 548	5 923	4 492	3 523

	District de Lima-Indiana							
	1891	1892	1893	1894	1895	1896	1897	1898
Nombre de puits forés. . . .	1 639	1 741	2 111	3 661	5 756	5 638	3 172	3 088
Dont puits en activité. . . .	1 374	1 482	1 797	3 096	2 026	4 930	2 658	2 704

La production a peut être augmenté grâce à la consommation de plus en plus forte, aux progrès réalisés dans le forage des puits et surtout à l'amélioration des conditions de transport du pétrole brut, des lieux de production aux raffineries, et des produits obtenus, des raffineries aux lieux de consommation et aux ports d'embarquement. Dès le début de l'industrie pétrolienne on s'est efforcé de diminuer les frais de transport. En 1865, on avait établi la première « pipe line », dans le but de conduire le pétrole brut des lieux de production aux raffineries.

Peu à peu, ces pipes lines se multiplièrent, et, à l'heure actuelle, elles forment un réseau très étendu dans les districts pétrolifères.

La composition et la qualité des huiles minérales du commerce jouent un rôle très important. Sous ce rapport aussi, les Etats-Unis d'Amérique occupent une situation très favorable. L'huile de Pensylvanie est de bonne composition, mais l'huile de Lima a une valeur moindre et renferme de petites quantités de combinaisons sulfurées. Dans les derniers temps, l'huile de Lima, employée au début, au chauffage seulement, est utilisée également à la préparation d'huile lampante, après qu'on eut réussi à débarrasser cette huile, par distillation en présence de copeaux de cuivre, du soufre qui l'accompagne et de la mauvaise odeur qu'elle dégage.

D'après le « United States geological Survey », la distillation de 100 gallons de pétrole brut doit fournir, en moyenne, 76 gallons d'huile lampante, 11 gallons de gazoline, de benzine et de naphte, 3 gallons d'huile de graissage et 10 gallons de résidus et pertes.

Le rendement moyen en huile lampante est, semble-t-il, un peu trop fort.

Le rendement des huiles américaines en huile lampante et en naphte est de 50-70 % environ et l'emporte sous ce rapport, sur les huiles russes.

Depuis 1898, la première place parmi les pays producteurs de pétrole est occupée par la Russie. Les principaux champs pétrolifères sont situés sur les versants nord et sud du Caucase, et particulièrement dans la presqu'île d'Apchéron. Ici, dans la partie centrale, sont concentrés les gisements les plus riches à environ 15 kilomètres au nord-est de Bakou et dans le voisinage de Binagady, de Bibi-Eibat et de Grosny. A l'est de la mer Caspienne également, dans les régions transcaspiennes, on a trouvé de riches gisements de pétrole [2]. On rencontre des sources isolées dans les gouvernements d'Archangelsk, de Samana, d'Uralsk, de Turgay, en Pologne, dans le Turkestan, près du lac Baïkal, dans le district de l'Amour, près de Koudako, à 35 kilomètres de la Mer Noire, et dans l'île de Sakhaline.

L'industrie pétrolienne de la presqu'île d'Apchéron date de la même époque que l'industrie pétrolienne américaine. Pendant les premières années, la production n'y faisait que peu de progrès. Ce n'est qu'en 1872 qu'on constate une amélioration, époque à laquelle le gouvernement russe avait vendu, aux plus offrants, les terrains pétrolifères appartenant à la couronne. La production augmente alors sans interruption jusqu'en 1894 qui, comparé à l'année 1893, montre une diminution de plus de 600 000 tonnes. Mais, par contre, l'année 1895 est représentée par une augmentation de près de 1 900 000 tonnes, et c'est la plus forte augmentation que l'industrie russe ait atteint et qui, jusqu'à présent n'a été surpassée par aucun autre pays.

(1) 1 baril = 132 kilogrammes. — (2) Sivoboda. — *Die Entwickelung der Petroleumindustrie.*

L'amélioration des conditions de transport avait exercé sur l'industrie pétrolienne russe également, une influence favorable. Le développement de l'industrie pétrolienne du Caucase est l'œuvre des frères Nobel. Ceux-ci établissent des pipe-lines entre les puits et les raffineries de Bakou, érigèrent dans les principaux endroits de grands réservoirs et construisirent des wagons-citernes et des bateaux-citernes (1).

La production de l'île d'Apchéron est représentée par 92,75 %, pour 1895, et par 94,23 %, pour 1896, et par 95,83 %, pour 1893, pour les années 1898-1900, cette production était supérieure à la production totale des Etats-Unis.

En Russie aussi, l'augmentation de la production n'a été possible que grâce au forage de puits nouveaux et à l'approfondissement des puits déjà existants. Voici le nombre de puits qui ont été en activité pendant les années 1885-1898 :

1885. . . .	194	1895. . . .	604	1897. . . .	917
1890. . . .	356	1896. . . .	734	1898. . . .	1146 (2)

On voit donc que le nombre de puits établis dans la presqu'île d'Apchéron est beaucoup plus petit que celui des Etats-Unis, mais le rendement par puits est d'autant plus grand.

En ce qui concerne le rendement en produits commerçants, il y a une différence essentielle entre l'huile américaine et l'huile russe.

Suivant les recherches d'Engler (3), l'huile russe, soumise à la distillation fournit :

Benzine y compris gazoline.	5-7 %
Kérosène I (huile à brûler).	27-32 »
Kérosène II (huile solaire)	5-8 »
Résidus	50-60 »

Le tableau suivant montre la production, en tonnes d'huiles lampantes, d'huiles de graissage et de résidus dans les dernières années.

	1878 (4)	1888 (5)	1893 (5)	1898 (6)	1899 (7)
Huiles lampantes.	103 300	833 300	1 388 850	1 549 623	1 673 227
Huiles de graissage	400	43 300	90 500	170 360	185 454
Résidus	173 100	975 500	2 350 530	3 969 068	4 010 084

Les principaux champs pétrolifères de l'Autriche-Hongrie se trouvent en Galicie et dans la Bukovine. Ce district pétrolifère est un des plus grands du monde entier, et il couvre une superficie de plus de 10 000 kilomètres carrés. Les champs pétrolifères prennent naissance dans les Carpathes et traversant la Galicie, ils se dirigent vers la Bukovine, la Moldavie et la Valachie. La production de pétrole, interrompue pendant 1891-1892, y est en augmentation constante. Cette augmentation a été surtout très forte en 1895-1896. En 1899, elle n'est vraisemblablement pas aussi forte que l'indique le tableau ci-dessous. Depuis cette époque, la production de la Galicie est plus forte que ne l'indiquent les chiffres communiqués par le Ministère d'Agriculture.

Le nombre de puits était de :

1895	1896	1897	1898	1899
1 095	1 413	1 501	1 740	environ 1 809

Soumise à la distillation, l'huile galicienne fournit des produits de grande valeur et ne le cède presqu'en rien à l'huile américaine.

Voici quel est d'après Lach (8), le rendement.

a) *Distillation avec vapeur*

Benzine.	10 à 15 %
Pétrole	47 à 47 »
Huile de graissage	16 à 18 »

b) *Procédé de Cacking*

Benzine.	10,0 à 13,5 %
Pétrole	59,0 à 64,6 »
Huile de graissage	11,5 à 18,0 »

La Roumanie est un pays riche en huile minérale. Les champs pétrolifères, qui s'étendent le long des Carpathes, doivent être considérés comme une continuation des champs galiciens. Au début, l'exploitation a été conduite d'une manière très primitive, et ce n'est qu'à partir de 1890 que le système américain a été introduit. C'est pour cette raison que la production de pétrole brut n'a fait que des progrès insignifiants, et c'est seulement en 1898, et surtout en 1899, que les choses prennent un aspect meilleur. Pendant l'année dernière, l'industrie pétrolienne roumaine a attiré l'attention générale à cause des pourparlers engagés entre le gouvernement roumain et la Standard Oil Company, en vue de l'affermage des champs pétrolifères de l'état et l'établissement de « pipe-lines » vers Constantza. Ces pourparlers n'ont donné aucun résultat.

L'huile roumaine renferme (8) :

Huiles légères	4 %
Huiles lampantes	60 à 70 »
Résidus.	25 à 35 »

(1) Veith — *Das Erdöl und seine Verwendung.* — (2) *United States geological Survey.*
(3) Muspratt. — *Chemie,* 4e édit. — (4) La Russie à la fin du 19e siècle. — (5) Swoboda. — *Op. cit.*
(6) Burgels. — *Industrie und Handelsblatt.* — (7) Œsterr. — Handelsmuseum. — (8) Muspratt. — *Chemie,* 4e édit.

En ce qui concerne le rendement en huile lampante, l'huile roumaine est presqu'équivalente à l'huile américaine.

Les Indes Néerlandaises possèdent, dans les îles de Sumatra et de Java, de riches champs pétrolifères. Dans l'île de Bornéo également, on a fait dans ces dernières années, des forages, qui ont été couronnés de succès. En 1896 et en 1898, la production y a considérablement augmenté.

La production du Canada est restés constante, depuis un grand nombre d'années.

Aux Indes orientales, la production a fortement augmenté en 1899.

On rencontre des champs pétrolifères dans toutes les parties du Japon, mais le rendement n'y a jamais été bien considérable. A l'heure actuelle, on fait de grands efforts pour augmenter la production.

L'Allemagne possède des gisements de pétrole en Alsace, dans la province de Hanovre, près de Peine et près de Wietze sur l'Aller, ainsi que dans les environs du lac de Tegern.

Pendant les années 1880 à 1890, la production de la province de Hanovre a été assez forte ; elle devient faible, pendant les années 1890-1899, et prend un essor considérable en 1900, surpassant même la production alsacienne. Cette dernière est en augmentation constante, surtout dans les dernières années, mais en 1900 elle subit un grand recul. Le tableau suivant montre le développement de l'industrie pétrolienne de l'Alsace.

Années	Tonnes	Années	Tonnes	Années	Tonnes
1875	742	1892	12 942	1897	20 703
1880	1 053	1893	12 609	1898	23 432
1885	3 087	1894	15 632	1899	23 554
1890	12 977	1895	15 439	1900	22 597
1891	12 817	1896	18 883		

Suivant Muspratt, l'huile brute alsacienne renferme 35 à 34 % d'huiles lampantes et 55 à 60 % de résidus.

II. — Commerce du pétrole

Ce sont surtout les Etats-Unis d'Amérique et la Russie qui entrent en ligne de compte, pour couvrir les besoins en pétrole des pays européens qui ne possèdent pas de source de pétrole ou dont la production n'est pas suffisante. Le commerce d'exportation de ces deux centres producteurs a été considérablement favorisé par une série de facteurs, tels que l'augmentation de la production, l'accroissement de la consommation, l'abaissement des prix de transport, et surtout l'introduction de wagons et de bateaux-citernes.

L'exportation américaine d'huile minérale brute et de produits qui en dérivent a éprouvé, depuis l'année 1871, une augmentation considérable. Le point culminant a été atteint en 1897. Cette augmentation est due et à l'huile brute et à tous les dérivés Mais c'est l'exportation d'huiles lampantes qui l'emporte de beaucoup ; jusqu'à l'année 1897, elle était de 80 % de l'exportation totale, mais pendant les années 1890-1900, elle est respectivement tombée à 76.6, 76,2 et 74,9 %. L'huile lampante est suivie par l'huile minérale brute, dont l'exportation est restée assez constante durant les dernières années.

L'huile minérale dont l'exportation augmente sans cesse, occupe la deuxième place, au point de vue de la valeur, et la troisième, au point de vue des quantités exportées. L'exportation de naphte brut, y compris tous les distillats légers, de même que celle des résidus a une importance moindre.

En représentant les quantités et la valeur de l'huile minérale et des dérivés exportés par les Etats-Unis d'Amérique, en 1871, par 1, on obtient les chiffres suivants, pour l'année 1900.

1900	Huile minérale brute	Naphte brut	Huile lampante	Huile de graissage et huile de paraffine lourde	Résidus
Quantités . . .	12.25	2,21	5,59	296,70	195,54
Valeur	3,38	1,88	1,63	107.97	76,82

C'est donc l'huile de graissage qui a subi la plus forte augmentation, la seconde place étant occupée par les résidus, tandis que l'augmentation du naphte brut est peu prononcée. Ces chiffres montrent encore que l'augmentation de la valeur des produits exportés n'est pas en relation avec celle des quantités exportées, ce qui fait qu'à présent les prix sont plus bas qu'il y a 29 ans. Dans le cas de naphte brut et d'autres distillats légers, la diminution éprouvée par le prix n'est pas bien considérable, mais, pour les autres produits, elle oscille entre 60,7 et 72,4 %.

L'exportation russe aussi a considérablement augmenté, mais elle reste encore toujours bien loin derrière l'exportation américaine. En admettant que le gallon de pétrole (huile brute et dérivés) équivaut, en moyenne, à 3 litres, l'exportation américaine totale est représentée, pour l'année 1900, par 2 960 571 tonnes, ayant une valeur de 391 093 500 francs, contre 2 886 021 tonnes, en 1899, valant 346 725 750 francs, tandis que l'exportation russe totale a été, en 1899, de 1 368 665 tonnes, de la valeur de 85 320 000 francs. Bien que la production russe ait dépassé la production américaine, depuis 1898, l'exportation américaine est, au point de vue de la valeur, deux fois aussi considérable que l'exportation russe. La cause de ce fait est due à ce que, dans ces dernières années, la production de résidus a considérablement augmenté à Bakou, mais la plus grande partie de ces résidus est consommée par la Russie même.

L'augmentation de l'exportation russe est due surtout aux huiles lampantes et aux huiles lubrifiantes, tandis que l'exportation d'huiles brutes et d'huiles légères a diminué ; l'exportation de résidus est restée sensiblement stationnaire, pendant les dernières années.

En représentant, ici aussi, la quantité et la valeur des produits exportés, en 1886, par 1, on obtient les chiffres suivants, pour l'année 1899.

1899	Huile brute	Huile légère	Huile lampante	Huile de graissage	Résidus
Quantités	0,09	8,0	7,6	4,6	1,6
Valeur	0,04	4,5	2,8	2,6	1,4

Mais, pour la Russie aussi, la valeur n'a pas augmenté dans la même mesure que les quantités. La différence est bien faible pour les résidus, mais fort sensible pour l'huile lampante, d'où il résulte que c'est le prix de l'huile lampante qui a baissé le plus fortement.

Au point de vue des pays importateurs d'huile brute américaine, c'est la France qui occupe la première place avec environ les trois quarts de l'exportation totale. La seconde place revient à l'Espagne, dont cependant l'importation a considérablement diminué, dans ces dernières années. Dans ces deux pays, le pétrole raffiné est frappé d'un droit d'entrée beaucoup plus fort que l'huile brute. L'exportation vers l'Allemagne a été la plus forte en 1892.

L'huile brute russe est principalement dirigée vers la Perse et l'Angleterre.

Les principaux pays importateurs de naphte brut et d'huile légères d'origine américaine sont l'Angleterre et l'Allemagne, qui absorbent, ensemble, les quatre cinquièmes de l'exportation totale.

Huiles de graissage. — Les Etats-Unis envoient en Angleterre environ 40 % d'huiles minérales pour graissages qu'ils produisent. L'Allemagne et la France viennent ensuite.

Le principal consommateur d'huiles lubrifiantes russes est l'Allemagne, qui en importe 30 % de l'exportation totale. La seconde place est occupée par la France. L'exportation vers l'Allemagne a doublé, depuis 1891, l'exportation vers la France a presque quadruplé, pendant la même époque. L'exportation vers la Belgique et la Grande Bretagne est également assez forte.

Huile lampante. — Les exportations d'huile lampante américaine et russe sont réunies dans le tableau ci-dessous. Les quantités y sont représentées en tonnes métriques.

Années	Exportation totale		Exportation vers l'Europe	
	Américaine	Russe	Américaine	Russe
1891	1 684 804	739 157	1 114 103	367 913
1892	1 666 446	789 917	1 132 715	368 917
1893	1 894 608	819 327	1 328 662	358 907
1894	2 154 589	709 276	1 437 391	342 634
1895	2 108 834	845 613	1 591 115	392 579
1896	2 113 545	872 556	1 525 737	354 747
1897	2 277 462	825 474	1 573 819	295 890
1898	2 432 860	894 536	1 676 435	399 049
1899	2 130 723	1 139 055	1 375 760	—
1900	2 127 024	—	—	—

Le pays le plus important, au point de vue de l'importation d'huile lampante américaine, est la Grande-Bretagne, mais dans ces dernières années l'huile lampante russe a acquis une importance de plus en plus considérable sur les marchés anglais. La seconde place est occupée, par les Pays-Bas, dont l'importation a considérablement augmenté depuis 1896. Parmi les pays d'Europe, ce sont les Pays-Bas qui importent relativement la plus grande quantité d'huile lampante américaine. La troisième place appartient, à l'heure actuelle, à l'Allemagne, qui avait occupé la première place pendant les années 1891 et 1892.

L'exportation russe vers les pays d'Europe, à l'exclusion de la Russie, comporte environ 40 % de l'exportation totale.

Ici aussi, la Grande-Bretagne arrive en tête des pays importateurs. Les importations allemande et française, cette dernière surtout ont considérablement augmenté dans ces dernières années.

Les principaux consommateurs des résidus d'huile minérale russe sont la France, la Belgique, la Grande-Bretagne, l'Autriche-Hongrie, l'Allemagne et l'Italie.

Les Etats-Unis fournissent leurs résidus principalement à la Grande-Bretagne.

En France et en Autriche Hongrie s'est développée dans ces dernières années une puissante industrie ayant pour but le raffinage du pétrole, parce que dans ces deux pays les huiles raffinées sont frappées de droits d'entrée élevés, et qui s'oppose à leur importation.

Sur le gaz naturel de Wels

Par **M. O. Stephani**

(*Zeits. für angewandte Chemie* XVI p. 27)

L'existence d'une source abondante de gaz naturel à Wels en Autriche est assez peu connue. La raison en est qu'on a peu écrit jusqu'ici sur le processus de formation et sur la composition de ces gaz et que les travaux parus sur ce sujet ont été imprimés dans des journaux assez peu lus. Il faut citer en première ligne les deux mémoires du Prof. Koch de Vienne (*Verhand. d. K. K: geol. Reichsanst.* **1893**, n° 5) dans lesquels on trouvera par le menu l'historique des forages effectués à Wels et dans les environs jusqu'en 1893.

Malheureusement Koch ne donne que peu de données analytiques. Il semble que les efforts qu'il a fait pour intéresser à cette étude les personnes plus familiarisées avec les études chimiques soient restés vains. Il observe lui-même qu'il serait très désirable qu'on connût la composition exacte de ce gaz et il reconnait que lui-même possède peu d'aptitudes pour ce genre de recherches. Quelques essais faits par des particuliers, pour étudier l'emploi de ces gaz pour des moteurs demeurèrent aussi sans résultat.

C'est ainsi que de 1892 à 1901 l'étude scientifique du gaz de Wels fut complètement suspendue. Néanmoins l'emploi, à Wels, en devenait toujours plus considérable, pour le chauffage et même pour l'éclairage. sans çorrespondre cependant à l'intensité de la production.

C'est à cette époque que, sur la demande d'un habitant de Wels j'entrepris de fournir de nouvelles données expérimentales, nécessaires à ceux qu'interessait la question.

Le travail fut entrepris en aout 1901 ; il ne put malheureusement avancer que lentement et ne serait pas encore terminé sans l'aide précieuse de M. J. Meyer pour les analyses d'eau et de M. T. Böcker pour les analyses de gaz.

En raison du peu de temps dont je pouvais disposer à Wels, je dus me borner à me faire une opinion aussi claire que possible sur les conditions géologiques de la localité, cela en vue d'effectuer ensuite des analyses.

La région de Wels présente, au premier coup d'œil, l'aspect d'un grand bassin. Le caractère général et celui des collines environnant la plaine annoncent un terrain tertiaire, ce qui est en effet le cas.

Au nord de la ville, dans le voisinage de la gare, on a foré plus de puits qu'à l'intérieur même. De ce côté là de la voie s'élève la tour du forage de Wolfsegger dont nous aurons à reparler. A quelque pas de là une dénivellation sillonne la plaine, de l'Ouest à l'Est, parallèlement à la Fraun. Cette dénivellation présente l'aspect d'un ancien lit de rivière de la Fraun, selon toute vraisemblance, et d'après les minéraux qu'on y rencontre.

D'après les données de Koch, la couche sons-jacente à l'humus, présente une épaisseur moyenne de 20 mètres. Sous celle-ci on trouve une autre formation. On n'en a pu mesurer l'épaisseur, les forages n'ayant pas dépassé 385 mètres. Le gaz se rencontre, le plus souvent à 135 mètres de profondeur.

Entre la première et la seconde formation se trouve une nappe d'eau.

La situation la plus favorable pour les forages est voisine de l'ancien sillon d'érosion de la Fraun, *c'est là aussi surtout qu'ils ont été établis* Le rendement en gaz décroit à mesure qu'on s'éloigne de la gare pour se rapprocher du lit actuel de la Fraun. Tous ces faits donnent à croire que le gaz qui nous occupe est un produit de décomposition de dépots végétaux D'autre part les critères caractéristiques d'un gaz de pétrole concordent mal avec la haute teneur en azote que M. Koch a trouvée à Ebensee.

Il ne fallait donc pas seulement analyser le gaz, mais encore l'eau qu'il entraine avec lui et les particules boueuses que celle-ci renferme.

L'analyse de cette eau présentait, d'autre part un grand intérêt, on prétendait, en effet, qu'elle était bromurée et iodée.

Le gaz et l'eau analysés proviennent de deux prises, le gaz fut recueilli, la première fois, sous l'eau, dans des flacons, la seconde fois dans des tubes de verres scellés, il provenait des puits n°s 2 et 3 ; la première prise d'eau fut faite dans le puits n° 1, la seconde est un mélange de l'eau des puits n° 2 et 3.

Nous n'avons pas d'abord obtenu de bons résultats par les méthodes usuelles pour l'analyse des gaz. Nous avons donc employé l'appareil décrit par F.Fischer (*Chem. Technol der Brennstoffe*), dans lequel on dose par combustion, d'après la méthode de Bunsen. H, CO et CH^4. Pour la combustion, nous avons employé de l'oxygène comprimé renfermant 13 °/₀ d'azote.

Le tableau suivant résume les résultats connus jusqu'ici : I, Kock 1893 ; II, Jeller à Leoben, III et IV Stephani et Böcker, ces dernières sont les moyennes de plusieurs de plusieurs analyses effectuées : III sur le gaz recueilli sur l'eau et IV en tubes scellés.

	I	II	III	IV
CO^2	1,2	0,17	0,7	0,6
O^2	1,9	0,62	1,05	1,4
Hydrocarbures lourds	0,0	0,7	3,6	6,8
H^2	0,0	0,00	2,0	3,8
CO	0,7	0,0	4,8	5,65
CH^4	79,7	95,55	85,6	80,45
Az^2	16,5	2,96	2,25	1,4
Total	100,0	100,00	100,00	100,00

Les hydrocarbures lourds on été déterminés par dissolution dans l'alcool absolu.

Le gaz analysé était incolore. odorant et brûlait avec une flamme bleue. L'odeur rappelait celle de l'acétylène et des composés organiques sulfurés. Les gaz ne renfermait pas d'acide sulfhydrique.

Les résultats des analyses précédentes sont peu concordants. Je ne puis que regretter que les auteurs des expériences I et II n'aient pas indiqué la méthode qu'ils ont suivie. D'après notre expérience personnelle, les résultats qu'on obtient dépendent beaucoup de la façon d'opérer.

La divergence entre les résultats des analyses III et IV provient évidemment de différences de mode de prise d'échantillon. Nous estimons que l'analyse IV représente la composition réelle du gaz. Ce qui est incompréhensible, c'est la teneur en azote indiquée par l'analyse I. Il ne semble pas impossible qu'il y ait eu un accident dans la prise d'échantillon et que le gaz ait été mélangé d'air. La teneur en oxygène était assez normale. Mais la variabilité des autres données permettrait de conclure que la composition du gaz n'est pas constante. Par contre les résultats obtenus avec les moteurs à gaz sont contraires à cette hypothèse, là, en effet, on n'a jamais observé de variation du gaz.

Il reste donc sur ce point une incertitude qui ne pourra cesser que lorsqu'on possèdera des résultats analytiques exacts en plus grand nombre.

En ce qui concerne l'eau entraînée, nous croyons qu'elle provient de l'eau souterraine, les forages ne sont pas, en effet, protégés très profondément par des tubes, Nous pensons aussi que la teneur en iode qu'on y a fréquemment observée provient du terrain sous-jacent. On comprend du reste sans autre détail, que l'eau qui s'accumule lentement dans le puits en soit expulsée à intervalles de temps inégaux, en même temps que les particules boueuses qu'elle renferme.

L'analyse de cette eau et de ces boues pouvait donc servir à l'étude de la question qui nous occupe. On filtrait le liquide et on analysait séparément le filtratum et la partie insoluble.

Les analyses des échantillons I et II de filtratum on donné les résultats suivants :

I). 1,828 — 1,836 grammes de produits solubles par litre.

Présence de AzH^3, Na, Ca, Mg, Fe. HCl, H^2SO^4, $HAzO^2$ ou $HAzO^3$, CO^2 et matières organiques ; absence de I^2, Br^2 et H^2S.

II). 0,8183 — 0,8096 gr. de produits solubles renfermant : 0,2266 — 0,2324 gr. Cl : 0,1467 — 0,1492 gr. HSO^4 ; 0,1089 gr. Ca CO^3 ; 2,3 — 8,3 milligr. I ; 0,3965 — 0,4128 gr. NaCl ; 0,1830 gr. $MgSO^4$; traces de AzH^3 ; perte au feu 0,045 — 0,041 gr. Absence de $HAzO^2$ ou $HAzO^3$ et de H^2S.

Les analyses des boues insolubles ont donné :

13,24 °/₀ CO^2 ; 50,23 °/₀ SiO^2 ; 15,42 °/₀ CaO ; 20,98 °/₀ Fe^2O^3 + Al^2O^3.

L'eau et les boues renfermaient sans doute des matières organiques. On ne peut savoir s'il faut attribuer à celles-ci ou à un départ de gaz carbonique la perte au feu observée dans l'analyse d'eau n° II ; l'erreur qui en résulte est au reste peu importante.

L'étude microscopique des boues n'a permis d'y reconnaitre que très peu de résidus animaux et pas de résidus végétaux.

On ne doit pas être surpris outre mesure de trouver de l'iode dans l'une de ces eaux et point dans l'autre ; on a déjà observé ce cas à diverses reprises dans les divers puits forés à Wels.

Je crois devoir attribuer la présence de composés oxygénés d'azote dans l'échantillon I, au fait que le puits d'où provenait cette eau était peu éloigné des écuries et magasins d'engrais d'une grande caserne de cavalerie.

En présence de ces résultats expérimentaux il semblerait osé de vouloir décider si nous avons affaire à des gaz de pétrole ou a des produits de décomposition de végétaux. Je pense que seuls des forages effectués sous la direction de savants compétents pourraient donner un résultat. L'Etat autrichien a entrepris de forer un puits ; il y a en effet un intérêt public dans l'utilisation de cette richesse gazeuse.

Il nous reste à dire quelques mots sur le rapport d'un forage bien compris.

Koch, qui au point de vue géologique, connait le mieux la haute Autriche pense que le sous-sol est formé de roches primitives. Si c'est le cas un forage pour pétrole, en admettant que le gaz qui nous occupe en provienne, serait surement couronné de succès. Mais s'il existait du sable ou des couches poreuse au lieu de granits, le forage deviendrait sinon impossible au moins très diffieile.

Muck, après avoir étudié très soigneusement, les conditions géologiques de la région. n'a pu se prononcer. Il croit néanmoins qu'un forage ne donnerait pas lieu à de gros risques financiers. Je ne puis être tout à fait d'accord avec cette manière de voir.

Je crois à peu près sûr, d'après tout ce qui s'est fait jusqu'ici, qu'on trouverait suffisamment de gaz pour qu'on puisse établir une exploitation industrielle. Muck indique que le puits Wolfsegger, profond de 385 mètres débitait par jour 57 000 m^3. au début. Un nouveau puits qui rendrait la moitié de ce volume constituerait encore une bonne affaire.

Néanmoins les frais d'entretien sont assez considérables Nous avons indiqué le rendement du puits Wolfsegger en 1899, en 1900 il ne débitait plus que 1 500 m^3 ; en 1901 que 500 m^3. Les puits actuels où ceux à forer doivent en général être abandonnés au bout de deux ans. En outre on a observé ces dernières années à Wels une décroissance de la pression gazeuse. Ce phénomène ne doit cependant pas trop nous inquiéter. En Amérique, où, d'après Muck, la pression et le débit des sources de gaz naturel sont plus faibles qu'à Wels, on l'emploie néanmoins industriellement avec succès depuis longtemps.

Muck considère aussi comme un facteur important de l'entreprise la teneur en iode et en brome de l'eau. Il s'appuie sur une analyse de Ludwig qui indique 0,0353 gr. I^2, 0,0984 gr. Br^2 et 9,7163 gr. Cl^2 par litre. Par contre il faut tenir compte de la variabilité de ces teneurs avec le puits foré.

Muck pense aussi que le brôme et l'iode seraient très faciles à préparer et les estime à 5c francs et à 10 francs le kilogrammes Indépendamment du fait qu'il faudrait prendre ici des prix de producteur et non d'acheteur, la préparation de ces deux éléments n'est pas si facile. On ne peut donc les compter à plus de 25 francs et de 6,25 francs le kilog.

En outre, l'eau qui est entraînée n'est pas en proportion telle qu'on puisse établir sur un grand pied la fabrication du brome et de l'iode. Et dans ces cas il faut tenir grand compte de la lutte du grand fabricant contre le petit producteur.

Je pense donc qu'il vaut mieux s'en tenir à l'utilisation du gaz lui-même qu'à celle de l'eau ou même du pétrole à trouver et j'espère que ce mémoire attirera l'attention sur cette intéressante question.

CHIMIE AGRICOLE

Sur l'extraction des phosphates de chaux insolubles par les solutions de citrate d'ammonium

Par MM. **K. Zulkowski** et **F. Cedivoda**

(*Die Chemische Industrie*, XXVII p. 1)

En présence de l'importance croissante de l'industrie des engrais phosphatés, les méthodes qui servent à la mise en valeur des phosphates ont pris une grande importance pratique. L'acide phosphorique possède une valeur différente suivant qu'il est contenu sous forme de mono, de di ou de triphosphate de chaux. On s'est donc évertué à chercher une méthode permettant de déterminer séparément l'acide phosphorique des deux phosphates insolubles. Depuis plus de 30 ans, on emploie, dans ce but, une solution neutre de citrate d'ammonium qui doit principalement avoir pour effet de dissoudre le phosphate dicalcique sans attaquer le phosphate tricalcique. On a beaucoup discuté cette méthode. D'aucuns la méconnaissent à tel point qu'ils font simplement abstraction de la teneur en phosphate « soluble dans le citrate » pour les superphosphates.

Depuis que la déphosphoration du fer par le procédé Thomas Gilchrist a pris le rang qu'on sait dans l'industrie, on emploie souvent les scories qu'elle produit comme succédanés des superphosphates. Autrefois, on déterminait grossièrement la valeur de ces scories d'après leur degré de finesse et d'après teur teneur totale en acide phosphorique. Mais depuis qu'on a trouvé que celui-ci existe surtout sous forme de phosphate tricalcique, qui a la propriété, comme le sel dicalcique, d'être facilement assimilable et qui est soluble dans les solutions acides de citrate ammonique, on a vite délaissé l'ancienne jauge pour en prendre le titre en « phosphate soluble dans le citrate ». Mais on modifia encore ce procédé en substituant l'acide citrique au citrate et en déterminant l'acide phosphorique « soluble dans l'acide citrique ». . . . .

On ne s'est jamais demandé sur quoi repose l'action dissolvante de l'acide citrique, mais on comprend facilement qu'elle soit due à la formation d'un sel double soluble. Dans le cas du citrate neutre, la question est plus difficile et les avis sont partagés. Ce qui est certain, c'est qu'on ne sait pas grand chose de sûr en ce qui concerne ces phénomènes et que l'on doit se contenter de suppositions. Considérant donc le sujet comme mal étudié, nous avons entrepris d'étudier les propriétés, *jusqu'ici inconnues*, du citrate double de calcium et d'ammonium, sel qui, vraisemblablement, doit se produire par action du citrate d'ammonium sur le phosphate de chaux et de voir ensuite comment se fait la dissolution.

Sur la préparation et les propriétés du citrate neutre double de calcium et d'ammonium. — Divers chimistes se sont occupé de la préparation et de l'étude des citrates : Heldt, Kämmerer, Landrin ont préparé toute une série de sels doubles alcalins-ammoniacaux. Mais, parmi les sels doubles avec l'ammoniaque et les terres alcalines, on ne connaît que le citrate magnésien.

La lacune que nous signalons provient peut-être de la propriété connue que présentent ces sels de se décomposer facilement en citrate d'ammonium et citrate alcalino-terreux. Le citrate neutre de calcium normal $Ca^3(C^6H^5O^7)^2 + 4 Aq$, est un composé peu soluble ; il se dissout dans 1 180 parties d'eau à 14° et 1 730 parties d'eau à 90°.

Théoriquement, il ne peut exister que deux citrates doubles de calcium et d'ammonium. Le citrate ammoniacocalcique

```
        ,O\
       /   >Ca
C6H5O4<—O /
       \
        O — AzH4
```

le citrate tétrammoniacocalcique

```
        ,O ——— Ca ——— O.
       /                \
C6H5O4<—O — AzH4  AzH4 — O—>C6H5O4
       \                /
        O — AzH4  AzH4 — O
```

La préparation du premier de ces sels a été effectuée à partir d'acide citrique et de chaux vive pure et d'une solution diluée et titrée d'ammoniaque. Théoriquement on devait prendre :

1 molécule	d'acide citrique	= 200	parties
1 »	de chaux	= 56	»
1 »	d'ammoniaque.	= 17	»

On prit, en grammes, le dixième de ces poids. On dissout l'acide citrique dans 150 centimètres cubes d'eau à laquelle on incorpora la chaux préalablement éteinte, puis la quantité nécessaire de la solution d'ammoniaque. A la fin de la neutralisation par l'ammoniaque, le liquide se troubla et il se produisit un précipité. On filtra rapidement, mais la liqueur filtrée, après être restée claire quelques temps, laissa déposer une boue microcristalline qui fut séparée au bout de 8 jours, lavée à l'eau et essorée.

La substance desséchée dans le vide avait formé une masse pierreuse et dure qu'on ne put broyer

qu'avec peine. Sa teneur en chaux était de 30,31 %, chiffre qui correspond assez bien avec la teneur en chaux du citrate tricalcique $Ca^3(C^6H^5O^7)^2 + 4Aq$, égale à 29,47 %.

Il résulte donc de cet essai que le citrate ammoniaco-calcique est une combinaison instable qui laisse déposer du citrate tricalcique déjà au moment de sa formation.

On répéta avec diverses modifications la préparation de ce sel et l'on reconnut que la solution est d'autant plus facilement décomposée qu'elle est plus chaude et plus concentrée. Mais nous n'arrivâmes pas à préparer une solution parfaitement stable. On parvint enfin à préparer le sel double en opérant comme il suit : On dissout l'acide citrique dans 250 centimètres cubes d'eau, on ajoute, en refroidissant et par petites portions, la chaux ou du carbonate de chaux. A la fin de la neutralisation par l'ammoniaque, il se produisait bien alors un léger trouble qui n'augmentait qu'à la longue. On filtrait alors le liquide en le laissant ensuite couler dans 1 litre 1/2 d'alcool, de façon à éviter une décomposition ultérieure Il se formait ainsi un précipité qui mettait environ quatre jours à se bien déposer, on le filtrait, on le lavait avec de l'alcool un peu plus faible et on l'essorait. Cette substance fraîchement filtrée ressemble à la caséine précipitée, au bout de quelques jours de dessiccation à l'air, elle prend l'aspect d'une masse crayeuse partiellement translucide. Pulvérisée et desséchée par l'acide sulfurique, on en fit alors l'analyse complète. On obtient la chaux par calcination, l'eau de cristallisation par chauffage à 100° dans le vide et l'ammoniaque par distillation avec un alcali. Trois analyses effectuées sur deux échantillons différents donnèrent les résultats suivants :

	I	II	III
Eau de cristallisation	6,46 %	6,52 %	6,06 %
Chaux	21,76 »	—	21,98 »
Ammoniaque	5,88 »	5,59 »	6,21 »

Ces chiffres coïncident avec une exactitude suffisante avec ceux que fournit la formule $CaAzH^4(C^6H^5O^7) + H^2O$ qui sont :

Eau de cristallisation	6,79 %
Chaux	21,13 »
Ammoniaque	6,41 »

Ce sel double, bien préparé à partir d'une solution, est peu soluble dans l'eau. Il subit même une décomposition, surtout à chaud, en présence de ce liquide. Il ne semble donc pas qu'on puisse le purifier au moyen d'une seconde précipitation par l'alcool.

Les résultats analytiques sont en rapport avec la facilité de cette décomposition, la teneur en chaux est trop élevée, les teneurs en ammoniaque et en eau de cristallisation sont trop faibles.

Pour préparer le dicitrate tétrammoniaco-calcique, on devait théoriquement employer :

2 molécules d'acide citrique	= 420 parties
1 » de chaux	= 56 »
4 » d'ammoniaque	= 68 »

On procéda pour cette préparation comme pour la précédente, en employant en grammes le vingtième des poids indiqués ci-dessus. A la fin de la saturation, il se produit un précipité presque négligeable qui fut filtré. Un échantillon du liquide fut alors soumis à l'évaporation dans une capsule, pour étudier si une combinaison et quelle combinaison se séparerait dans ces conditions.

En fait, au bout de deux jours, il s'était formé un précipité cristallin qui fut filtré six jours après, lavé et essoré. Ce sel renfermait 22,87 % de chaux et 4,41 % d'ammoniaque alors que le citrate double cherché devait contenir 21,13 % de chaux et 6,1 % d'ammoniaque. On voit donc qu'on ne peut obtenir ainsi le dicitrate. Il se dépose d'abord du citrate ammoniaco-calcique peu soluble, puis du citrate tricalcique.

Il ne restait donc qu'à employer la précipitation par l'alcool que nous avions déjà utilisée. Le précipité obtenu était identique à une solution de gomme et ce n'est qu'au bout de quelques jours qu'il se prit en croûtes cristallines. La consistance gommeuse est évidemment propre au composé anhydre qui s'hydrate peu à peu dans l'alcool aqueux et se solidifie.

Le produit obtenu ainsi obtenu n'était jamais totalement soluble dans l'eau, les analyses indiquaient toujours trop de chaux et pas assez d'ammoniaque, preuve qu'il avait déjà subi un commencement de décomposition.

La séparation spontanée des deux citrates ammoniaco-calciques est en contradiction avec le fait que le citrate tricalcique est dissous par le citrate d'ammonium. Nous avons donc affaire à des réactions réversibles qui s'effectuent dans un sens ou dans l'autre, suivant la masse des substances en présence.

La décomposition du citrate ammoniaco-calcique peut être représentée par la réaction :

$$3\,Ca.\,AzH^4C^6H^5O^7 = Ca^3(C^6H^5O^7)^2 + (AzH^4)^3C^6H^5O^7.$$

On peut donc croire que cette décomposition ne se produirait pas s'il existait dans le liquide autant de citrate d'ammonium qu'il peut s'en séparer, de façon à faire en quelque sorte équilibre à la dissociation. Il fallait donc choisir les quantités des trois composants de telle sorte que pour trois molécules de sel double il y eut une molécule de citrate d'ammonium libre. Ce sera le cas si l'on prend :

4 molécules d'acide citrique	= 840 parties
3 » de chaux	= 168 »
6 » d'ammoniaque	= 102 »

En réalité on peut arriver à ce résultat avec un moindre excès de citrate d'ammonium, car la dissociation du sel double n'est pas totale. *A priori*, on ne peut cependant savoir quel doit être cet excès, il doit dépendre aussi des conditions de température et de concentration.

On doit donc obtenir un bon résultat avec les proportions données ci-dessus. Nous n'en avons pas fait l'expérience, la préparation ayant à peu près réussi sans excès de citrate d'ammonium.

Pour le deuxième sel double, il faut choisir d'autres proportions. Sa décomposition se produit d'après l'équation de réaction :

$$3\left[Ca(AzH^4)^4(C^6H^5O^7)^2\right] = Ca^3(C^6H^5O^7)^2 + 4\,AzH^4(C^6H^5O^7).$$

D'après cette équation, les rapports des trois composants devront être :

10	molécules d'acide citrique	=	2 100 parties
3	» de chaux	=	168 »
24	» d'ammoniaque	=	408 »

On effectua la préparation avec ces nouvelles proportions en prenant comme base 21 grammes d'acide citrique dissous dans 250 centimètres cubes d'eau, de la même façon que précédemment.

La solution resta limpide et fut versée dans 1 litre 3/4 d'alcool absolu maintenu en agitation. Il se manifesta d'abord un trouble laiteux, puis, au bout d'un jour il se forma des croûtes cristallines paraissant un peu molles à l'intérieur. Suivant toute apparence, le sel formé ne pouvait extraire de l'alcool suffisamment d'eau de cristallisation ; on ajouta donc un peu d'eau dans une partie du liquide. Au bout de quelques jours, les croûtes prirent un aspect grenu et laissèrent voir au microscope des cristaux prismatiques.

Le produit obtenu fut filtré, lavé avec de l'alcool à 80 % puis desséché dans le vide sur de l'acide sulfurique. Le sel ainsi préparé sentait fortement l'ammoniaque et se dissolvait dans l'eau à part un léger résidu cristallin qui était vraisemblablement du citrate tricalcique. Par ébullition, la solution laissait déposer un abondant précipité de ce dernier composé.

L'analyse du sel ainsi préparé donna les résultats suivants :

	I	II
Eau de cristallisation	16,22 %	15,45 %
Chaux	9,39 »	9,52 »
Ammoniaque	12,10 »	12,15 »

Ces chiffres conduisent à la formule $Ca(AzH^4)^4(C^6H^5O^7)^2 + 5\,Aq$ de laquelle on déduit :

Eau de cristallisation	15,52 %
Chaux	9,65 »
Ammoniaque	11,72 »

La dissolution aqueuse froide de ce sel double se trouble au bout de quelques temps ; filtrée elle passe claire et se trouble de nouveau ensuite.

Les teneurs en chaux des deux précipités déshydratés ainsi formés étaient de 21,63 % et de 23,46 %, ces chiffres correspondent au citrate ammonico-calcique. Ce fait montre de nouveau que la solution de dicitrate tétrammoniaco-calcique laisse d'abord déposer du citrate ammoniaco-calcique qui, lui, se décompose encore plus.

Après avoir ainsi prouvé l'existence de deux citrates doubles d'ammonium et de calcium, nous pouvions passer à l'étude de l'extraction des phosphates insolubles de chaux par les solutions acide et neutre de citrate. Nous avons préparé dans ce but les phosphates à étudier, ceux qu'on trouve dans le commerce n'étant pas suffisamment purs.

Préparation du phosphate dicalcique (1) $CaHPO^4$, 2 Aq. — A l'état pur cette combinaison doit renfermer :

P^2O^5	41,28 %
CaO	32,55 »
H^2O	26,16 »

Les produits marchands des meilleures maisons renferment jusqu'à 36,1 % CaO et 36,7 % P^2O^5, à côté de quantités d'eau variables. Il fallait donc préparer ce composé à partir du phosphate disodique et du chlorure de calcium. En mélangeant simplement les solutions de ces deux sels, on obtient un produit renfermant 2 à 3 % de chaux en excès. On dut en revenir à la méthode de Baer (*Chem. News*, XX, 208) qui consiste à acidifier fortement à l'acide acétique la solution de phosphate avant d'y verser la quantité calculée de solution de chlorure de calcium.

L'addition d'acide acétique dût être poussée au dixième du volume de la solution de phosphate pour n'obtenir dans le précipité que la quantité voulue de chaux. Enfin, on obtient un produit très pur comme le montre le résultat analytique ci-dessous :

P^2O^5	41,07 %
CaO	32,54 »
H^2O	26,62 »

Préparation du phosphate tricalcique $Ca^3(PO^4)^2 + x\text{Aq}$. — On rencontra les mêmes difficultés que pour le composé précédent avec les produits commerciaux : ils renfermaient jusqu'à 3 % de chaux en excès.

Quand on prépare ce sel au moyen du phosphate trisodique, il renferme toujours un peu de carbo-

(1) Nous avons conservé cette dénomination inexacte parce qu'elle est très répandue.

nate de chaux, car le phosphate est toujours alcalin ; nous avons donc été forcés d'employer le phosphate disodique toujours plus pur. Dans ce but, on commença par saturer d'ammoniaque la solution de chlorure de calcium, puis on précipita par le phosphate. Cette dernière opération fut effectuée dans un flacon bouché, afin d'éviter qu'il se produisit du carbonate de chaux par l'action de l'acide carbonique de l'air. Le précipité qu'on obtient est, comme on le sait, très volumineux et difficile à filtrer, de sorte qu'il faut commencer à le purifier par décantation. On filtre ensuite sur des filtres en coton, en activant l'opération par le vide et on lave jusqu'à ce que ce liquide ne donne plus la réaction du chlore. Le produit purifié est desséché sur des assiettes en biscuit d'abord à l'air puis dans le vide, sur l'acide sulfurique.

La teneur en eau du phosphate tricalcique est mal connue, elle doit dépendre des conditions de sa dessiccation. Nous en avons donc laissé un échantillon dans le vide, sur l'acide sulfurique jusqu'à poids constant. Il renfermait alors 5,51 °/₀ d'eau, ce qui correspond à la formule $Ca^3P^2O^8 + Aq$, qui nécessite 5,48 °/₀ d'eau.

Le phosphate calciné renfermait :

	Trouvé	Calculé
P^2O^5	44,50	45,81
CaO	55,38	54,18

La teneur en chaux est donc encore trop élevée de 1 °/₀, malgré les précautions prises ; on pourrait incliner à croire que cet excès de chaux provient de la formation d'une certaine quantité de phosphate tétracalcique. Un spécialiste de la préparation des phosphates de chaux nous a, du reste, communiqué qu'il n'a jamais pu obtenir ce phosphate avec sa teneur normale en chaux.

En présence de cet échec, nous décidâmes d'étudier quand même l'extraction par le citrate sur ce produit incomplètement pur. Le sel a toujours été employé après calcination.

Préparation du phosphate tétracalcique $(CaO)^4P^2O^5$. — Ce produit est, comme on sait, le constituant le plus important des scories Thomas. Il est excessivement important par le fait que l'eau renfermant de l'acide carbonique, les acides faibles des plantes et de l'humus le décomposent facilement avec formation de phosphate monocalcique soluble.

Hilgenstock (*Stahl und Eisen*, **1887**, 557) s'est occupé de la synthèse de ce composé qu'il a d'abord obtenu en calcinant du phosphate tricalcique avec la quantité voulue de chaux vive et de fluorure de calcium comme fondant.

L'un de nous (*Die chem. Ind.*, **1898**, 232) a aussi étudié cette préparation dans l'idée que cette substance devait avoir des propriétés hydrauliques Le meilleur procédé consiste à fondre une molécule de phosphate tricalcique avec une molécule de carbonate de chaux. On se sert d'un creuset de magnésie chauffé dans un four de Heinecke. La température est d'environ 1 600°. Au bout de huit heures de chauffe on obtient une masse blanche, cristalline, qui a l'apparence du sucre, qui n'a aucune propriété hydraulique, ne cède presque pas de chaux à l'eau et n'en combine que très peu.

L'analyse de ce composé a donné les résultats suivants :

	Trouvé	Calculé
P^2O^5	38,18 °/₀	38,80 °/₀
CaO	61,84 »	61,20 »

Ce produit parut donc suffisamment pur pour les essais subséquents.

Extraction du phosphate dicalcique

a) *Par le citrate triammonique.* — On n'a jamais mis en doute que l'action des solutions acides de citrate sur les phosphates de chaux insolubles ne soit due à la formation d'un sel double ammoniaco-calcique de l'acide citrique ; mais le pouvoir dissolvant du citrate triammonique est toujours resté énigmatique. Grupe et Tollens (*Ber. chem. Ges.*, **1880**, 1 267) qui, les premiers, ont étudié cette question pensent qu'il se forme du citrate de chaux et du phosphate d'ammonium. Le premier de ces sels se dissoudrait dans un *excès du dissolvant*, le second est manifestement soluble dans l'eau. Le phénomène serait représenté par les équations :

Première phase

$$3(CaHPO^4) + 2(AzH^4)^3C^6H^5O^7 = \underset{\text{Insoluble}}{Ca^3(C^6H^5O^7)^2} + \underset{\text{Soluble}}{3(AzH^4)^2HPO^4}$$

Deuxième phase

$$Ca^3(C^6H^5O^7)^2 + 3(AzH^4)^3C^6H^5O^7 = \underset{\text{Sel double neutre soluble}}{3\,Ca(AzH^4)^4(C^6H^5O^7)^2}.$$

Ces auteurs ont cherché à isoler, par précipitation au moyen de l'alcool, ce sel double que nous avons effectivement préparé et que nous avons décrit ci-dessus. Mais ils ne sont pas arrivés à obtenir un produit de composition constante.

En moyenne, ils ont trouvé 5,22 °/₀ AzH^3 et 23,88 °/₀ CaO. Ces chiffres ne correspondent donc pas au dicitrate tétrammoniaco-calcique espéré, mais plutôt au citrate ammoniaco-calcique. Il leur es tarrivé quand ils cherchaient à isoler ce sel, ce qui nous est arrivé à nous : ils ont obtenu un premier produit de décomposition trop pauvre en ammoniaque.

Herzfeld et Feuerlein (*Zeits. Fresenius*, **1881**, p. 191) ont cherché, au contraire, à prouver que le

phosphate dicalcique existait dans la solution soit comme tel, soit à l'état de sel double, citrate triammonique et phosphate ammoniaco-calcique (analogue au phosphate ammoniaco-magnésien). Pour prouver l'existence de cette combinaison, ils dissolvaient du « phosphate dicalcique précipité » dans du citrate d'ammonium et précipitaient le sel double formé par de l'ammoniaque concentrée (!). Suivant eux, ce sel doit « vraisemblablement » présenter la composition $CaAzH^4PO^4 + x Aq$, bien que les résultats des déterminations d'ammoniaque et d'acide phosphorique soient assez discordants. Par calcination, ce sel donne du pyrophosphate de chaux, ce qui doit corroborer la formule ci-dessus donnée.

L'hypothèse de ces auteurs est expliquée clairement par l'équation de réaction ci-dessous :

$$\text{(I)} \qquad P^2O^8 \begin{array}{l} // \boxed{H^2 \mid 2\,AzH^4} \diagdown\diagdown \\ = Ca + 2\,AzH^4 = \\ \diagdown\diagdown\, Ca \quad 2\,AzH^4 \,// \end{array} (C^6H^5O^7)^2 = 2\,CaAzH^4PO^4 + 2\,(AzH^4)^2HC^6H^5O^7$$

Pour arriver à cet hypothétique phosphate ammoniaco-calcique, il faudrait qu'il y ait substitution réciproque de $2\,AzH^4$ par $2\,H$. En admettant que ce puisse être le cas, l'explication n'aurait de valeur qui si le corps $CaAzH^4PO^4$ était soluble.

Mais cette combinaison étant saturée par l'introduction d'un groupe AzH^4, il est très peu vraisemblable qu'elle soit soluble dans l'eau, le composé magnésien correspondant est, comme on le sait, insoluble.

L'hypothèse indiquée par l'équation de réaction ci dessous est beaucoup plus vraisemblable. Le phosphate formé serait acide et le citrate neutre :

$$\text{(II)} \qquad P^2O \begin{array}{l} //\, Ca \quad 2\,AzH^4 \diagdown\diagdown \\ = Ca + 2\,AzH^4 = \\ \diagdown\diagdown\, H^2 \quad 2\,AzH^4 \,// \end{array} (C^6H^5O^7) = Ca(AzH^4)^2H^2(PO^4)^2 + Ca(AzH^4)^4(C^6H^5O^7)^2.$$

Dans ce cas, il se forme un phosphate acide qu'on peut admettre être soluble dans l'eau.

Le fait que Herzfeld et Feuerlein ont précipité, grâce à un excès d'ammoniaque une combinaison neutre $CaAzH^4PO^4$ n'est pas contraire à cette supposition. Le phosphate acide pouvait fort bien préexister et le phosphate neutre ne s'être formé que parce qu'on donnait la possibilité à un corps insoluble de se précipiter.

L'équation (II) ci-dessus serait ainsi la première phase du phénomène et l'action de l'ammoniaque en excès s'écrirait :

$$\begin{gathered} Ca(AzH^4)^2H^2(PO^4)^2 + Ca(AzH^4)^4(C^6H^5O^7)^2 + 2\,AzH^4OH \\ = 2\,CaAzH^4PO^4 + 2\,(AzH^4)^3C^6H^5O^7 + 2\,H^2O. \end{gathered}$$

En cherchant à expliquer par l'équation (II) l'action dissolvante du citrate d'ammonium, nous admettons naturellement que le phénomène est réversible de telle sorte que la réaction n'est jamais totale. *On ne pourra donc jamais solubiliser une molécule de phosphate* dicalcique avec une molécule de citrate d'ammonium, on n'arrivera à ce résultat qu'en utilisant l'action de masse, c'est-à-dire en employant une quantité de citrate bien supérieure.

Pour prouver la rectitude de notre hypothèse, nous avons essayé de préparer le composé $Ca(AzH^4)^2H^2(PO^4)^2$ en neutralisant partiellement le phosphate monocalcique par l'ammoniaque, d'après l'équation :

$$CaH^4(PO^4)^2 + 2\,AzH^4OH = Ca(AzH^4)^2H^2(PO^4)^2 + 2\,H^2O.$$

Pour 1 gramme de phosphate acide, il faudrait donc employer 7,936 c. c. d'ammoniaque normale pour obtenir le sel double. Un essai préliminaire ayant montré qu'en fait on peut ajouter un peu d'ammoniaque au phosphate acide de chaux sans qu'il se forme de précipité, on effectua quelques expériences quantitatives.

On prit trois solutions renfermant chacune 1 gramme dans 30 centimètres cubes, 250 centimètres cubes et 500 centimètres cubes d'eau et l'on additionna d'ammoniaque normale ces trois solutions.

Chaque goutte d'ammoniaque, en tombant dans le liquide, y provoquait un trouble qui disparaissait par agitation, jusqu'à une limite où se formait un précipité permanent. La dilution présente une grande importance. On a pu ajouter en effet

A la solution au $\frac{1}{30}$	1,80 centimètre cube AzH^4OH. N.			
A la solution au $\frac{1}{250}$	2,47	»	»	»
A la solution au $\frac{1}{500}$	3,30	»	»	»

Dans le cas le plus favorable, on n'a donc pas même atteint la moitié de la quantité théorique. Le sel double n'est donc pas aussi soluble dans l'eau froide qu'il le semblait.

La façon dont on ajoute l'ammoniaque entre aussi en ligne de compte. On peut en introduire plus quand on la verse goutte à goutte que si on la verse en plus fortes portions.

La faible solubilité du phosphate acide de calcium et d'ammonium est en contradiction avec le fait que le phosphate dicalcique est dissous par le citrate d'ammonium. Or, comme on emploie toujours un excès de ce dernier réactif, il était à présumer que cet excès favorisait la solubilisation du sel double, d'une façon ou de l'autre.

Si cette hypothèse était juste, la dissolution obtenue avec une molécule de phosphate monocalcique

et une molécule d'acide citrique, ne devait pas donner de précipité par neutralisation avec de l'ammoniaque jusqu'à formation de citrate triammonique. Ce processus est représenté par l'équation :

$$\text{(III)} \quad CaH^4(PO^4)^2 + C^6H^8O^7 + 5\,AzH^3 = Ca(AzH^4)^2H^2(PO^4)^2 + (AzH^4)^3C^6H^5O^7 + 3\,H^2O,$$

il est réalisé en dissolvant 1 gramme de phosphate monocalcique, 0,8333 gr. d'acide citrique et en neutralisant avec 19,84 c. c. d'ammoniaque normale.

Deux essais effectués ainsi, avec un volume de solution de 200 c. c., permirent d'ajouter 18,0 et 18,1 c.c. AzH^3 ; l'ammoniaque, introduite par fortes portions au début, était versée goutte à goutte à la fin. Les résultats obtenus coïncident suffisamment avec ceux qu'on pouvait prévoir.

Si donc la formation directe du phosphate double à partir du phosphate monocalcique nécessite un certain excès de citrate, on ne doit pas s'étonner qu'il soit nécessaire d'employer une bien plus grande quantité de ce sel lors de la préparation indirecte à partir du phosphate dicalcique.

Pour étudier cette question, on traita par des quantités variables de citrate 1,2647 gr. de phosphate dicalcique cristallisé (soit 1 gramme de phosphate anhydre). L'opération se faisait dans un ballon jaugé d'un quart de litre, rempli d'eau et muni d'un agitateur. Au bout d'un certain temps, on filtrait le liquide et on dosait l'acide phosphorique dissous. Les expériences donnèrent les résultats suivants :

Molécules de citrate triammonique pour 1 molécule de phosphate dicalcique	Durée de l'expérience en heures	°/₀ de P^2O^5 entré en solution
1	10	28,25
2	10	44,68
4	10	71,07

Ce troisième essai ayant donné une solubilisation beaucoup plus faible que celle à laquelle on s'attendait, on reprit l'expérience en portant le ballon à 30-40° et en l'agitant de temps à autre, suivant le procédé indiqué pour l'extraction des phosphates. Malgré cette modification, le résultat ne changea pas, on obtint une solubilisation de 28,34 °/₀, 44,44 °/₀ et 71,31 °/₀ de l'acide phosphorique total. La température ne semble donc pas avoir d'influence dans ce cas.

Quand on détermine, dans les superphosphates, l'acide phosphorique soluble dans le citrate, on emploie un excès bien plus considérable de réactif puisqu'on prend 100 centimètres cubes d'une solution de citrate de densité 1,09 pour 2 grammes de superphosphate à quelques centièmes d'acide phosphorique. (Fresenius, *Anal. quant.*, p. 702).

On prépara donc une solution à ce titre et l'on reprit les essais de solubilisation. Pour préparer la solution de citrate préconisée par Petermann, on doit dissoudre 400 grammes d'acide citrique dans de l'eau, neutraliser exactement par de l'ammoniaque, porter le volume à 2 litres, puis corriger d'après la densité. En opérant comme on a indiqué, la densité du liquide fut trouvée égale à 1,098, on ajouta 80 centimètres cubes d'eau pour la ramener à 1,09.

A 1 litre de liquide on ajoute ensuite 50 centimètres cubes d'ammoniaque à 10 °/₀. Le volume total est donc porté à 2 184 centimètres cubes. Ce volume renferme 400 grammes d'acide citrique ou 462,8 gr. de citrate. 100 centimètres cubes de la solution de Petermann, destinés à extraire une *fraction de gramme* de phosphate dicalcique, renferment donc l'énorme proportion de 21,19 gr. de citrate triammonique.

Pour étudier le pouvoir dissolvant de ce liquide, on traite, comme précédemment, 2 échantillons de 1,2647 de phosphate dicalcique cristallisé par 100 centimètres cubes de solution, en diluant à 250 centimètres cubes l'une d'elles. Les deux liquides furent soumis à une agitation continue et l'on observa que la majeure partie du phosphate se dissolvait en deux ou trois heures, mais que, pour arriver à la limpidité parfaite du liquide, il fallait attendre environ 10 heures.

On traita un troisième échantillon par 50 centimètres cubes de la liqueur de Petermann. Mais au bout de 10 heures la dissolution n'était pas totale, non plus qu'après chauffe à 30-40°. Le volume fut alors dilué à 1/4 de litre, filtré et l'on dosa l'acide phosphorique dissous. Le liquide renfermait les 78,4 °/₀ de l'acide mis en œuvre.

Il faut donc $\frac{50}{0,784} = 64$ centimètres cubes de la liqueur de Petermann pour dissoudre 1 gramme de phosphate dicalcique anhydre. C'est la quantité minimum.

Les essais qui précèdent rendent donc vraisemblable que la dissolution du phosphate dicalcique par le citrate est due à la formation d'un phosphate acide ammoniaco-calcique. Ce sel est peu soluble et ne se dissout qu'en présence d'un excès de citrate.

D'après l'équation (III), lors de la formation directe à partir du phosphate monocalcique, cet excès est d'une molécule de citrate. Dans le cas de l'action du citrate sur le phosphate dicalcique, exprimée par l'équation (II), il faut, pour arriver à la dissolution complète, une quantité bien supérieure de citrate. Et la question subsiste toujours de savoir si le citrate agit physiquement ou chimiquement.

Les expériences faites ultérieurement sur la solubilisation du phosphate tricalcique, nous font conclure que la formation du phosphate acide ammoniaco-calcique n'est que préliminaire et que l'excès de citrate réagit ensuite encore comme solubilisant. Ce cas n'est pas isolé en chimie. Il est souvent nécessaire d'employer un excès de réactif quand, par une réaction réversible on veut transformer un composé insoluble en composé soluble.

La réaction (II) ne représente donc que la première phase du phénomène. Dans la seconde phase il se produit une double décomposition qui transforme le produit peu soluble en un autre qui l'est plus :

$$Ca(AzH^4)H^2(PO^4)^2 + (AzH^4)C^6H^5O^7 = CaAzH^4C^6H^5O^7 + 2\,(AzH^4)^2HPO^4.$$

Si, au lieu d'une molécule de citrate on en emploie deux, on obtient du dicitrate tétrammoniaco-calcique facilement soluble au lieu du citrate ammoniaco-calcique :

$$CaAzH^4C^6H^5O^7 + (AzH^4)^3C^6H^5O^7 = Ca(AzH^4)^4(C^6H^5O^7)^2.$$

Nous en sommes donc arrivés à la conclusion de Grupe et Tollens, avec cette seule différence que nous admettons, comme produit intermédiaire, du phosphate acide ammoniaco-calcique.

Il est donc prouvé que le phosphate dicalcique donne, avec le citrate neutre d'ammonium, au bout d'un temps suffisant, du phosphate acide d'ammonium soluble et un citrate ammoniaco-calcique soluble.

b) *Par le citrate diammonique.* — La solubilisation du phosphate dicalcique par le citrate acide d'ammonium présente peu d'intérêt pratique. Aussi n'avons nous entrepris des essais sur ce point que pour être complets et dans l'espoir que cette étude nous offrirait quelques faits intéressants au point de vue théorique.

Tandis que la solubilisation du phosphate dicalcique par le citrate triammonique est due à une substitution continue du calcium qu'il renferme par le groupe ammonium, cette solubilisation peut s'effectuer différemment, lors de l'emploi des citrates acides, suivant qu'on se sert du phosphate diammonique ou monoammonique.

Dans le premier de ces deux cas, le calcium est aussi remplacé en deux phases par l'ammonium, tandis que, dans le second, la moitié de la chaux est directement neutralisée et qu'il se forme du phosphate monocalcique acide. Si l'on fait agir deux molécules de citrate diammonique sur une molécule de phosphate dicalcique, en admettant qu'il se forme du phosphate monocalcique, la réaction devrait s'écrire :

$$P^2O^5.\ 2\,CaO.\ H^2O + 2\,(AzH^4)^2C^6H^6O^8 = P^2O^5.\ CaO.\ 2\,H^2O + Ca(AzH^4)^4(C^6H^5O^7)^2.$$

Mais ces deux produits, en raison de leur degré de saturation ne sauraient coexister.

Un essai préliminaire nous a aussi appris qu'il ne faut pas deux mais bien quatre molécules de citrate diammonique pour solubiliser une molécule de phosphate. Ce cas doit donc être analogue à celui du citrate neutre. Il y a remplacement continu du calcium du phosphate par l'ammonium du citrate, avec cette seule différence qu'il n'est pas nécessaire d'employer un excès de ce dernier sel et que les deux produits finaux sont acides. L'équation exprimant le phénomène est :

Première phase

$$P^2O^5.\ 2\,CaO.\ H^2O + 2\,(AzH^4)^2C^6H^6O^7 = Ca(AzH^4)^2H^2.\ (PO^4)^2 + Ca(AzH^4)^2.\ H^2(C^6H^5O^7)^2.$$

Deuxième phase

$$Ca(AzH^4)^2H^2(PO^4)^2 + 2\,(AzH^4)^2.\ C^6H^6O^7 = 2\,(AzH^4)^2HPO^4 + Ca(AzH^4)^2H^2(C^6H^5O^7)^2.$$

Dans la première phase il se forme, comme produit intermédiaire, du phosphate acide ammoniaco-calcique, dans lequel le calcium est substitué par l'ammonium par action subséquente du citrate diammonique.

De ces équations, on déduit qu'il faut, pour 1 gramme de phosphate dicalcique anhydre, 3 0882 gr. d'acide citrique et 0,5 gramme d'ammoniaque. En ne prenant que la moitié de cette quantité des deux réactifs, on ne doit pas pouvoir arriver à une solubilisation totale.

Les essais de solubilisation, effectués comme les précédents ont donné les résultats suivants.

Molécules de citrate diammonique	Durée en heures	% de P^2O^5 solubilisé
4	1/2	98,85
4	1	100,00
2	10	83,90

c) *Par le citrate monoammonique.* — La solubilisation du phosphate dicalcique doit en tous cas se faire suivant l'équation suivante, lorsqu'on emploie le citrate monoammonique :

$$P^2O^5.\ 2\,CaO.\ H^2O + 2\,AzH^4C^6H^6O^7 = P^2O^5.\ CaO.\ 2\,H^2O + Ca(AzH^4)^2H^2\ (C^6H^5O^7)^2.$$

La différence des groupes acides saturés de ces deux combinaisons étant de 1, elles peuvent coexister.

De cette équation, résulte que, pour dissoudre 1 gramme de phosphate dicalcique anhydre il faut employer 1,544 gramme d'acide citrique et 0.125 gramme d'ammoniaque. Les essais effectués, comme les précédents, en employant cette proportion ont donné les résultats ci-dessous :

Durée en heures	% de P^2O^5 solubilisé
1/2	97,56
1	98,61
1 1/2	99,66
3	100,00

La comparaison des deux séries d'essais montre que le citrate diammonique est trois fois plus actif que le citrate monoammonique, puisque la solubilisation, en employant les quantités théoriquement nécessaires, s'effectue en trois fois moins de temps.

Extraction du phosphate tricalcique

a) *Par le citrate triammonique.* — A considérer superficiellement les choses, on pourrait penser qu'il ne se produit pas de réaction entre le phosphate tricalcique et le citrate triammonique, ces deux combinaisons étant saturées, c'est en se basant sur cette hypothèse que l'on a estimée possible la séparation quantitative des phosphates tricalcique et dicalcique. Comme nous l'avons dit, on ne possède pas d'expériences décisives sur cette séparation. Si l'on a trouvé que la liqueur de Petermann dissolvait du phosphate tricalcique on n'a pas déterminé si c'était par action physique ou par action chimique.

Si l'on réfléchit que le sulfate de plomb se dissout *chimiquement* dans les solutions concentrées et basiques d'acétate et de tartrate d'ammonium. On trouvera vraisemblable que les deux combinaisons que nous étudions puissent réagir l'une sur l'autre.

D'après les recherches de Kahlenberg et Schreiner (*Zeits. phys. Ch.* **17**) la réaction entre le sulfate de plomb et la solution ammoniacale de tartrate d'ammonium est exprimée par l'équation :

$$2\,C^4H^4O^4\begin{cases}OAzH^4\\OAzH^4\end{cases} + 2\,PbSO^4 + 2\,AzH^4OH$$

$$= C^4H^4O^4\begin{cases}OAzH^4\\O.\,Pb.\,O.\,Pb.\,O\end{cases}\!\!\!\begin{matrix}H^4AzO\\ \end{matrix}\!\!\!\Big\rangle C^4H^4O^4 + 2\,(AzH^4)^2SO^4 + H^2O$$

d'après laquelle il se forme un tartrate double basique d'ammoniaque et de plomb qui est soluble.

L'équation qui représente la dissolution du sulfate de plomb dans l'acétate d'ammonium est la suivante :

$$2\,PbSO^4 + 2\,AzH^4C^2H^3O^2 = SO^2\begin{cases}OAzH^4 \quad H^4AzO\\O.\;Pb.\;O\end{cases}\!\!\Big\rangle SO^2 + Pb(C^2H^3O^2)^2$$

Ces réactions sont réversibles, une addition d'eau ou d'acide sulfurique provoquant la séparation de sulfate de plomb.

On peut s'attendre à une réaction analogue entre le phosphate tricalcique et le citrate triammonique, lorsque ce dernier est en grand excès. Il se produit un échange des bases parce qu'il peut se former un sel soluble.

La réaction se produit en deux phases que montrent les équations suivantes :

Première phase

$$P^2O^8\begin{cases}=Ca\\=Ca\\=Ca\end{cases} + \begin{matrix}(AzH^4)^2\\(AzH^4)^2\\(AzH^4)^2\end{matrix}\equiv(C^6H^5O^7)^2 = \underset{\text{Soluble}}{2\,(AzH^4)^3PO^4} + \underset{\text{Insoluble}}{Ca^3(C^6H^5O^7)^2}.$$

Deuxième phase

$$Ca^3(C^6H^5O^7)^2 + 4\,(AzH^4)^3(C^6H^5O^7) = \underset{\text{Soluble}}{3\,Ca(AzH^4)^2(C^6H^5O^7)^2}$$

Il résulte de ces équations qu'à une molécule de phosphate tricalcique correspondraient 6 molécules de citrate. Mais, la transposition ne pouvant s'effectuer que grâce à un effet de masse, il faudra en employer beaucoup plus. La quantité théorique pour 1 gramme de phosphate serait de 6,946 grammes de citrate, en prenant 100 cm³. de la liqueur de Petermann, nous aurons trois fois cette quantité.

L'expérience effectuée ainsi, dans les mêmes conditions que les précédentes, donna en 10 heures, une solubilisation des 20 % de l'acide phosphorique mis en œuvre. Avec le phosphate dicalcique, la solubilisation aurait été totale. Néanmoins, dans ce cas on ne peut pas parler d'une séparation de phosphates dicalcique et tricalcique.

Comme on recommande, pour l'analyse des superphosphates, de faire digérer 1 heure à 40°-50°, on refit l'expérience dans ces nouvelles conditions. On solubilisa ainsi 27 % de l'acide phosphorique mis en œuvre, soit encore plus qu'à froid.

Dans un troisième essai, on traita, pendant dix heures et à froid, un mélange de 0,5 gramme de phosphate dicalcique et de 0,5 gramme de phosphate tricalcique par 100 cm³. de la liqueur de Petermann. Sur 100 parties d'acide phosphorique *total*, il en était, au bout de ce temps, passé 60,8 en solution. D'après les essais précédents, la totalité du phosphate dicalcique et les 20 % du phosphate tricalcique devaient être dissous.

La moyenne de ces deux chiffres $\frac{100 + 20}{2}$ est 60, alors que le résultat expérimental est 60,8. En prenant égale à 100 la quantité d'acide phosphorique existant à l'état de phosphate dicalcique, on trouve 131,7 parties d'acide phosphorique dissous soit 31,7 % de trop.

b) *Par le citrate diammonique.* — La solubilisation du phosphate tricalcique par les citrates *acides* se produit aussi plus difficilement que celle du phosphate dicalcique ; et nous nous trouvons dans un cas analogue à celui de l'emploi du citrate neutre.

D'après tout ce qui précède nous pouvons expliquer l'action du citrate diammonique par les deux équations suivantes :

Première phase

$$P^2O^5.\ 3\,CaO + 4\,(AzH^4)^2C^6H^6O^7$$
$$= Ca(AzH^4)^2H^2(PO^4)^2 + Ca(AzH^4)^2H^2(C^6H^5O^7)^2 + Ca(AzH^4)^4(C^6H^5O^7)^2$$

Deuxième phase

$$Ca(AzH^4)^2H^2(PO^4)^2 + 2\,(AzH^4)^2C^6H^6O^7 = 2\,(AzH^4)^2HPO^4 + Ca(AzH^4)^2H^2(C^6H^5O^7)^2.$$

Dans la première il y a production d'un phosphate acide ammoniaco-calcique qui, par action subséquente du citrate, passe à l'état de phosphate acide d'ammonium. Il s'est en même temps formé un citrate neutre et un citrate acide ammoniaco-calcique, qui, en raison de leurs degrés respectifs de saturation peuvent coexister.

D'après la première équation on calcule qu'il faut, pour 1 gramme de phosphate tricalcique anhydre, 0,4397 gramme d'ammoniaque et 2,7096 gramme d'acide citrique. Pour la dissolution totale, il faut, en tenant compte de la seconde équation, encore 0,6596 gramme d'ammoniaque et 4,0645 grammes d'acide citrique.

Les essais de solubilisation effectués avec ces mélanges ont donné les résultats suivants :

Molécules de citrate diammonique	Durée en heures	°/₀ de P^2O^5 solubilisé
4	10	53,0
6	10	61,0

Théoriquement on prévoit une solubilisation totale avec 6 molécules de citrate, le résultat expérimental est plus faible de 39 °/₀.

c) *Par le citrate monoammonique.* — La solubilisation doit être, dans ce cas, représentée par l'équation :

$$P^2O^5.\ 3\,CaO + 4\,AzH^4C^6H^7O^7 = P^2O^5.\ CaO.\ 2\,H^2O + 2\,Ca(AzH^4)^2H^5(C^6H^5O^7)^2$$

Les deux produits finaux ont même degré de saturation et peuvent coexister. D'après cette équation, il faut, pour 1 gr. de phosphate tricalcique anhydre, 0,2199 gramme d'ammoniaque et 2,7096 grammes d'acide citrique. Dans deux expériences on employa une fois ces quantités une autre fois les quantités doubles. Voici les résultats obtenus :

Molécules de citrate monoammonique	Durée en heures	°/₀ de P^2O^5 solubilisé
4	10	69,5
8	10	85,2

Comme on le voit, la résistance du phosphate tricalcique à l'action dissolvante du citrate monoammonique est telle que, même en employant le double de la quantité de réactif théoriquement nécessaire on est loin d'arriver à une solubilisation totale.

Extraction du phosphate tétracalcique

a) *Par le citrate diammonique.* — La solubilisation de ce phosphate par le citrate triammonique s'effectue avec dégagement d'ammoniaque, mais elle est sans intérêt pratique. Ce dissolvant n'est et ne sera jamais employé dans ce cas. On emploie, par contre, les citrates acides, aussi avons nous fait plusieurs essais avec ces réactifs.

On pouvait prévoir en se basant sur les expériences qui précèdent que la solubilisation du phosphate tétracalcique par le citrate diammonique se ferait dans le sens des équations :

Première phase

$$P^2O^5.\,4CaO + 6AzH^4C^6H^6O^7 = \underset{2/3\ \text{saturé}}{Ca(AzH^4)^2H^2(PO^4)^2} + \underset{2/3\ \text{saturé}}{Ca(AzH^4)^2H^2(C^6H^5O^7)^2} + \underset{3/3\ \text{saturé}}{2Ca(AzH^4)^4(C^6H^5O^7)^2}$$

Deuxième phase

$$Ca(AzH^4)^2H^2(PO^4)^2 + 2\,(AzH^4)^2C^6H^6O^7 = \underset{2/3\ \text{saturé}}{2\,(AzH^4)^2HPO^4} + \underset{2/3\ \text{saturé}}{Ca(AzH^4)^2H^2(C^6H^5O^7)^2}$$

D'après la 1re équation, 6 molécules pour 1 de phosphate il faut 3,442 grammes d'acide citrique et 0,5572 gramme d'ammoniaque. En tenant compte de la seconde équation il faut 4,5893 grammes d'acide citrique et 0,7427 gramme d'ammoniaque.

Dans le premier cas où il se forme un phosphate acide double de calcium et d'ammonium peu soluble, l'opération devait prendre plus de temps que dans le second cas. C'est ce que l'expérience a confirmé.

Molécules de citrate diammonique	Durée en heures	°/₀ de P^2O^5 solubilisé
6	1/2	98,58
6	1	100,00
8	1/2	100,00

L'équation représentative du phénomène sera dans ce cas :

$$P^2O^5.\ 4\,CaO + 6\,AzH^4C^6H^7O^7 = P^2O^5,\ CaO.\ 2\,H^2O + 3\,Ca(AzH^4)^2H^2(C^6H^5O^7)^2.$$

D'après cette équation, il faut employer 3,442 grammes d'acide citrique et 0,786 gramme d'ammoniaque pour 1 gramme de phosphate, Pour étudier l'action du réactif nous avons aussi employé la moitié de cette quantité. Les résultats obtenus ont été les suivants :

Molécules de citrate monoammonique	Durée en heures	$^0/_0$ de P^2O^5 solubilisé
6	1/2	98,30
6	1	100,00
3	3	100,00
3	2	98,20
3	1	97,35

Il est intéressant de constater que le phosphate tétracalcique est plus rapidement attaqué par le citrate diammonique que par le citrate monoammonique. Il est surprenant, d'autre part, qu'on puisse solubiliser totalement l'acide phosphorique avec la moitié du citrate monoammonique théoriquement nécessaire. Dans ce cas il faudrait donc admettre que le phosphate tétracalcique n'a pas été transformé en phosphate monocalcique, mais dans la combinaison $Ca(AzH^4)^2\ H^2(PO^4)^2$ moins facilement soluble. Si l'on compare enfin les résultats obtenus avec les phosphates tétracalcique et dicalcique, on remarque, chose à noter, que le premier est notablement plus attaquable que le second par les citrates acides.

Comme nous l'avons déjà dit, on a employé la solution de citrate acide d'ammonium pour l'extraction des scories de Thomas, sans savoir au juste quels étaient les produits solubles qui se formaient, Un excès de citrate n'a pour effet que de favoriser la dissolution. Un essai de dissolution avec 12 molécules de citrate au lieu des 8 que prévoit la théorie a en fait montré que la solubilisation complète s'effectuait déjà en moins d'une demi-heure.

Mais on ne peut, sans autre explication, appliquer directement ces importants résultats à la détermination de la valeur des scories de Thomas. Celles-ci renferment, en effet, outre le phosphate tétracalcique des substances pouvant influer de diverses façons sur les résultats analytiques. La teneur en silice des scories actuelles a augmenté et la méthode d'extraction au citrate acide d'ammonium a cessé de fournir des résultats comparables à ceux de fertilisation. Wagner a donc proposé une méthode d'analyse purement conventionnelle qui fournit des résultats correspondant mieux à la valeur du produit.

Il emploie une solution à 2 $^0/_0$ d'acide citrique et établit des règles spéciales. L'acide phosphorique ainsi déterminé est désigné sous le nom d'acide phosphorique « soluble dans l'acide citrique ».

Le phosphate tétracalcique étant très facilement soluble dans le citrate diammonique, il était intéressant d'étudier si l'on n'obtiendrait pas de bons résultats avec cet agent.

Pour nous orienter, nous avons soumis à une étude comparative avec ces deux dissolvants de la scorie de Thomas provenant des forges de Kladno.

On introduisit, suivant les règles énoncées, 5 cm³. d'alcool dans un ballon jaugé d'un demi-litre, puis 5 grammes de scorie finement pulvérisée, enfin, jusqu'au trait la solution à 2 $^0/_0$ d'acide citrique. Au bout d'une demi-heure d'agitation on filtra et dosa l'acide phosphorique dans une portion aliquote du liquide. Trois essais ont donné les résultats suivants :

	I	II	III
Acide phosphorique soluble dans l'acide citrique.	18,10 $^0/_0$	18,06 $^0/_0$	18,14 $^0/_0$
» » calculé en phosphate tétracalcique . .	46,64 »	46,54 »	46,76 »

La moyenne étant 46,65 $^0/_0$ de phosphate, on prit 2,144 grammes de scorie représentant 1 gramme de phosphate tétracalcique.

Dans un essai précédent on avait solubilisé en une demi heure 1 gramme de phosphate tétracalcique pur en le traitant par 6,884 gramme d'acide citrique et 1,1141 gramme d'ammoniaque, soit le double de la quantité théoriquement nécessaire. On répéta donc cette expérience sur les 2,144 grammes de scorie. Le volume de solution était de 1/4 de litre. L'analyse, effectuée comme la précédente, sur le liquide après une demi-heure d'action donna les résultats suivants.

	I	II
Acide phosphorique soluble dans le citrate	17,24 $^0/_0$	17,16 $^0/_0$
» » calculé en phosphate tétracalcique .	44,50 »	44,22 »

On ne peut dire lequel de ces deux résultats correspond le mieux à la valeur fertilisante de la scorie.

La raison de la divergence ne résulte pas seulement de l'emploi d'acide citrique dans un cas et de citrate acide dans l'autre, elle provient aussi de la quantité d'atomes d'hydrogène restés non saturés.

Quand on dissout le phosphate tétracalcique dans de l'acide citrique libre, il se forme, comme produits finaux, du phosphate monocalcique et du dicitrate monocalcique tous deux solubles ; il reste 16 atomes d'hydrogène acide libre comme le montre l'équation suivante :

$$P^2O^5.\ 4\,CaO + 6\,C^6H^8O^7 = P^2O^5.\ CaO.\ 2\,H^2O + 3\,CaH^4(C^6H^5O^7)^2.$$

En dissolvant le phosphate par 12 molécules de citrate diammonique, il ne reste que 10 atomes d'hydrogène disponible.

Pour dissoudre 5 grammes de scories de Thomas on emploie 500 grammes de solution, soit 10 gr. d'acide citrique ; d'après l'analyse, 5 grammes de scorie renferment 2.3325 grammes de phosphate. On emploie donc, pour l'analyse, 7,45 molécules d'acide citrique pour une molécule de phosphate, soit 1,45 molécule de plus qu'il n'en faut d'après l'équation ci-dessus. Dans cette quantité il y a, en chiffres ronds, 3 atomes d'hydrogène acide. Le nombre total des hydrogène non saturés est donc de $16 + 3 = 19$.

La solution d'acide citrique est donc $\frac{19}{12} = 5,683$ fois aussi acide que la solution de dicitrate diammo-

nique. Il n'y a pas lieu de tenir compte dans ce calcul des autres composants de la scorie puisqu'il s'agit de deux nombres comparatifs. C'est certainement à cette différence d'acidité qu'est due la plus forte teneur en acide phosphorique du liquide citrique.

L'importance de la scorie de Thomas comme engrais ne git pas précisément dans sa teneur élevée en acide phosphorique mais surtout dans le fait que le phosphate tétracalcique se transforme très facilement en une combinaison assimilable. Et il ne faut pas en chercher la raison dans la basicité de ce sel mais dans sa constitution qui est telle qu'il forme directement du phosphate dicalcique sans passer intermédiairement à l'état de phosphate tricalcique.

Comme nous l'avons dit, l'un de nous avait pensé que cette substance devait présenter des propriétés hydrauliques et être un pyrophosphate basique de constitution :

$$O\left\langle\begin{matrix}Ca.O\\Ca.O\end{matrix}\right\rangle PO - O - OP\left\langle\begin{matrix}O.Ca\\O.Ca\end{matrix}\right\rangle O$$

qui, par action de l'eau devait donner de la chaux et du phosphate dicalcique :

$$P^2O^5.\,4\,CaO + 3\,H^2O = P^2O^5,\,2\,CaO,\,H^2O + 2\,Ca(OH)^2$$

Cette hypothèse ne s'est pas vérifiée car le phosphate tricalcique pulvérisé et recouvert d'eau n'en a absorbé en un mois que 1,8 $^0/_0$ alors que l'équation ci-dessus correspond à une absorption d'eau de 12,85 $^0/_0$. En tube scellé, à 100° l'absorption fut, en 12 heures, de 1,39 $^0/_0$ et à 150° en six heures de 0,86 $^0/_0$ seulement ; le liquide avait naturellement pris une réaction alcaline.

Le phosphate tétracalcique est donc le sel de chaux d'un acide anhydrophosphorique, l'acide octobasique préparé par Joly (*C. R.* **100**. 447) :

$$(OH)^4P - O - P(OH)^4.$$

Sa décomposition par les acides ou les sels acides résulte d'une hydrolyse avec élimination de chaux. Il ne peut y avoir formation intermédiaire de phosphate tricalcique à cause de la grande différence de constitution qui existe entre l'acide orthophosphorique et l'acide diphosphorique octobasique.

Le phosphate tricalcique étant difficile à décomposer et son acide phosphorique étant, par conséquent difficilement assimilable, on est forcé de le transformer en un autre produit (superphosphate) par l'action de l'acide sulfurique. Or le phosphate tricalcique porté à haute température avec de la chaux donne un produit facilement assimilable ; la question de savoir s'il ne conviendrait pas de traiter le phosphate tricalcique par la chaux plutôt que par l'acide sulfurique se pose donc.

Et elle serait à étudier si la dissolution par l'acide sulfurique n'était pas si simple et si la combinaison avec la chaux ne demandait pas une température aussi élevée.

Sur les causes de la stabilité du phosphate tricalcique

C'est un fait connu, que, dans des conditions identiques, les silicates simples sont moins attaquables que les silicates dits doubles.

Les verres purement alcalins ou purement calcaires sont inutilisables au contraires des verres alcalino-calcaires si le degré de saturation est faible.

L'un de nous s'est basé sur ce fait pour établir les formules de constitution des verres simples ou demi-verres et des verres qui renferment un métal bi-valent à côté de l'alcali ou verres complets.

Les premiers peuvent être représentés par les formules :

$$M'^2O.\,nSiO^2 = Si^nO^{2n-1}\left\langle\begin{matrix}OM'\\OM'\end{matrix}\right. \quad \text{demi-verre alcalin}$$

$$M''O.\,nSiO^2 = Si^nO^{2n-1}\left\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle M'' \quad \text{demi-verre calcaire}$$

Dans les deux cas, le métal remplace deux atomes d'hydrogène typique ; il n'est pas étonnant que le produit soit attaquable.

Pour les verres complets, nous devons admettre la formule :

$$(n + m)SiO^2.\,M''O.\,M'^2O = Si^nO^{2n-1}\left\langle\begin{matrix}OM' \;\; M'O\\O.\,M''.\,O\end{matrix}\right\rangle Si^mO^{2m-1}$$

Dans ce cas le métal bivalent est lié à *deux* restes siliciques, il est dans une position avantagée, tout le complexe moléculaire présente une stabilité plus grande et le verre devient plus résistant. Mais le métal alcalin étant plus exposé, il est aussi plus facilement séparé par l'eau et les acides.

On peut concevoir les mêmes faits pour les phosphates calciques lorsqu'on compare leurs formules développées.

$$PO\left\langle\begin{matrix}O\\O\\OH\end{matrix}\right. \quad (O, O > Ca)$$

Phosphate dicalcique ou mieux phosphate monocalcique

$$PO\left\langle\begin{matrix}O.\,Ca.\,O\\O.\,Ca.\,O\\O.\,Ca.\,O\end{matrix}\right\rangle PO$$

Phosphate tricalcique ou mieux diphosphate tricalcique

$$\begin{matrix}Ca\left\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right.\\Ca\left\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right.\end{matrix}\!\!\!>P - O - P<\!\!\!\begin{matrix}\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle Ca\\\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle Ca\end{matrix}$$

Phosphate tétracalcique ou mieux diphosphate tétracalcique

Comme on le voit, le calcium se trouve, dans le phosphate tricalcique, dans la position la plus protégée qu'on puisse concevoir, puisqu'il forme, pour ainsi dire le noyau de la molécule. Ce produit doit donc être très stable.

Cette grande stabilité a une très grande importance pratique, elle est en concordance parfaite avec le fait que l'acide phosphorique des phosphates di et tétracalciques est beaucoup plus facilement assimilable et présente ainsi, comme engrais, une valeur bien supérieure.

Conclusions

Nous déduisons de notre travail les conclusions suivantes :

1) La solubilisation des phosphates de chaux provient de la formation de citrates ammoniaco-calciques neutres ou acides, dont les derniers seuls sont stables.

2) Parmi les citrates ammoniaco-calciques neutres, le citrate diammoniaco-calcique est assez difficilement soluble et, en solution, il se décompose rapidement en dicitrate tricalcique insoluble et en citrate neutre d'ammonium. Le dicitrate tétrammoniaco-calcique est, par contre. une combinaison facilement soluble qui se dissocie peu à peu ; il se forme d'abord du dicitrate ammoniaco-dicalcique, puis du dicitrate tricalcique, et du citrate d'ammonium.

3) Le phosphate dicalcique est dissous par le citrate triammonique en raison d'une double décomposition, il se forme un phosphate acide d'ammonium et du dicitrate tétrammoniaco-calcique. Ce phénomène étant réversible, il faut employer un grand excès de citrate.

4) Ce même phosphate est dissous par le citrate diammonique en raison d'une double décomposition, il se forme un phosphate acide d'ammonium et un dicitrate acide de calcium et d'ammonium.

5) Ce même phosphate est transformé en phosphate acide de chaux par le citrate monoammonique, grâce uniquement à l'acidité de ce sel ; il se forme, en même temps, un dicitrate acide d'ammonium et de calcium.

6) La solubilisation du phosphate dicalcique ne nécessite aucun excès de citrate acide d'ammonium ; la quantité théorique est suffisante.

7) Le phosphate tricalcique est solubilisé par le citrate triammonique grâce à une double décomposition ; il se forme du phosphate triammonique et du dicitrate tétrammoniaco-calcique. Le processus étant réversible et les produits formés étant saturés, il faut employer un grand excès de citrate.

8) Le même phosphate, en présence du citrate diammonique, passe à l'état de phosphate acide d'ammonium, grâce à une double décomposition et il se forme en même temps un dicitrate acide ammoniaco calcique.

9) Ce même phosphate est transformé en phosphate acide de chaux par le citrate monoammonique, grâce uniquement à l'acidité de ce sel ; il se forme, en même temps, un dicitrate acide d'ammonium et de calcium.

10) Le phosphate tricalcique offre à ces trois dissolvants une grande résistance et, même dans le cas des citrates acides, il est nécessaire d'employer un excès de réactif.

11) Le phosphate tricalcique étant dissous difficilement mais pourtant en quantité très appréciable par le citrate neutre, on ne peut employer ce sel pour le séparer du phosphate dicalcique.

12) Le phosphate tétracalcique est rapidement et totalement solubilisé par le citrate diammonique, grâce à une double décomposition ; il se forme un phosphate acide d'ammonium et un dicitrate acide d'ammonium et de calcium.

13) Ce même phosphate est transformé en phosphate acide de chaux par le citrate monoammonique, grâce uniquement à l'acidité de ce sel ; il se forme, en même temps, un dicitrate acide d'ammonium et de calcium.

14) En raison du pouvoir dissolvant du dicitrate diammonique il est très vraisemblable que ce sel pourrait être employé avec avantage, au lieu et place de l'acide citrique, pour la détermination de la valeur des scories de Thomas.

15) Tandis que les phosphates di et tétracalciques sont relativement facilement attaqués par les acides faibles (acide carbonique, acides des plantes) et même par des sels neutres (citrate triammonique), le phosphate tricalcique est beaucoup plus résistant Ces faits proviennent de différences de constitution. Le calcium forme le noyau de la molécule du phosphate tricalcique, ce qui explique sa stabilité.

16) La transformation du phosphate tricalcique en une combinaison plus facilement assimilable, effectuée actuellement par traitement à l'acide sulfurique, pourrait aussi s'effectuer par réaction à haute température avec de la chaux.

VARIA

L'Exposition de l'Industrie et des Métiers à Düsseldorf en 1902

Par **M. Everts**

(*Zeits. für ang. Chemie*, XV, 832)

L'exposition de Düsseldorf, qui montrait les produits des deux provinces industrielles les plus riches de l'Allemagne, devait, pour rendre le caractère de l'industrie de Westphalie et du Rheinland, être une exposition prépondérante de l'industrie des métaux, des mines et de la métallurgie. Le fer et le charbon, comme on l'a dit, dominent l'Exposition de Düsseldorf et une exposition de machines, comme celle qui a été présentée ici, n'a jamais été montrée auparavant en Allemagne.

Ce qui a été particulièrement remarquable c'est qu'un très grand nombre de machines et même des machines des plus grandes dimensions en fonctionnement nous ont été présentées. Afin de produire le courant extraordinaire nécessaire et pour permettre le fonctionnement des machines à vapeur exposées ainsi que pour assurer le service de celles qui servaient à l'exploitation on avait installé trois batteries de chaudière qui donnaient plus de 30 000 chevaux vapeur. La principale installation comprenait 15 chaudières ayant une surface de chauffe de 3 300 mètres carrés ; le *Verein für die Interessen der Rheinisch-Westfälischen Braun Kohlenindustrie* absorbait 300 mètres carrés de cette surface tandis que de son côté le *Verein für die bergbaulichen Interessen* avait 6 chaudières représentant 1 000 mètres carrés de surface de chauffe. Pour toute l'installation des machines à vapeur on avait construit un condensateur général, exposé par la Maison Balcke et Cie de Bochum, qui par heure condensait 60 000 kilogrammes de vapeur. En dehors de ces installations de machines à vapeur il y avait une quantité innombrable de moteurs à gaz produisant une force totale extraordinaire ; parmi eux se trouvaient de véritables machines « Mammouths » comme la machine à gaz de haut-fourneau de 1 200 chevaux construite par la *Gasmotorenfabrik Deutz* et exposée dans le hall de la Gutehoffnungshütte, le moteur de 500 chevaux installé dans le hall de l'Industrie par la *Siegener Maschinenbau Aktiengesellschaft* à Siegen, le moteur de 700 chevaux de la *Maschinenbau Aktiengesellschaft* à Dahlbusch desservi par du gaz riche (ce dernier obtenu par le procédé Körting était préparé dans un batiment annexe), le moteur de 350 chevaux de Louis Soest et Co, G. m. b. H. à Düsseldorf-Reisholz et la machine de 700 chevaux de la *Kölnischen Maschinenbau-Aktiengesellschaft* à Köln Bayenthal.

Le pavillon *Krupp* formait le point éclatant de l'Exposition ; la maison Krupp nous montrait un grand choix de ses célèbres plaques de blindage au nickel, en autre une plaque colossale de 13m,6 de long sur 3m,4 de large et 0m,30 d'épaisseur ayant un poids de 106 000 kilogrammes, des canons et des projectiles ayant jusqu'aux dimensions les plus grandes, un arbre complet pour le vapeur à hélice « Kaiser Wilhelm II » de 71 mètres de long et pesant 226 300 kilogrammes, ainsi qu'un grand nombre d'autres pièces en fer, de machines et appareils d'un intérêt général.

Un spectacle digne d'attention était fourni par les pavillons d'exposition de la *Rheinische Metallwaaren und Maschinen Fabrik* à Düsseldorf, du *Bochumer Verein*, de la *Gutehoffnungshütte* et du *Hörder Bergwerks und Hüttenverein*. L'industrie de la Westphalie et du Rheinland était bien personnifiée quant à son importance dans l'exploitation collective dite *Verein für die bergbaulichen Interessen des Oberbergamts Bezirks* à Dortmund. A cette union appartiennent 106 entreprises minières fournissant environ 60 millions de tonnes annuellement et occupant 240 000 hommes, chiffres qui donnent suffisamment l'idée de ce qu'est cette industrie. En même temps que des plans, modèles d'installations et de graphiques donnant la production du charbon et son mouvement commercial, on trouvait 8 divisions comprenant : le sondage, l'exploration des couches et la construction des galeries, l'outillage, l'exploitation, le perçage, l'épuisement des eaux, l'éclairage, la manutention du charbon à ciel ouvert.

Il est naturellement impossible de mentionner ici tout ce que l'Exposition contenait de remarquable. Je montrerai rapidement, quoique cela soit malheureux pour d'autres industries, ce qui était le plus curieux à côté des puissantes industries comme celle du fer et de la houille. L'industrie chimique s'est bien comportée à cette exposition (1) et elle a donné un brillant témoignage de son pouvoir et de son importance. Il y a à remarquer à ce sujet qu'il n'y a point de limite tranchée entre l'art de l'ingénieur et celui du chimiste et que les connaissances tant chimiques que techniques ont apporté leur contingent aux résultats que l'on pouvait constater dans l'industrie figurant à cette exposition. Ces observations faites, je parlerai des matières exposées qui intéressent tout particulièrement le chimiste technique.

Dans le pavillon *Krupp* déjà cité les spécialistes étaient d'abord intéressés par les collections de minerais et de minéraux provenant des mines de la maison Krupp dans le Siegerland, le Westerwald, le pays de la Lahn et la Lorraine, ensuite par les machines et appareils pour la préparation de la poudre sans fumée, entre autres signalons un broyeur, un appareil coupeur et une presse. Le *Grusonwerk* de la maison Krupp à Buckau montrait un matériel complet pour la préparation des minerais, entre autre un bocard en grandeur naturelle avec dix pilons pour la pulvérisation particulière des minerais d'or, un moulin à billes, un modèle de four pour l'élimination du mercure de l'amalgame, une étuve à vide ainsi qu'un modèle d'une installation complète pour le traitement de la mine d'or.

(1) En réalité son exposition n'était pas ce qu'elle aurait dû être après 1900, il y avait trop d'abstentions N. D. T.

Non loin du pavillon Krupp, près de la rive du Rhin, dans une construction particulière la *Maschinen-bauanstalt Humbold* à Kalk, près Cologne exposait une machinerie pour la préparation des minerais qui présentait cet intérêt qu'elle pouvait fonctionner devant les yeux des visiteurs. On voyait là un broyeur, un moulin à cylindre, un modèle de moulin Griffith, un choix de machines à cribler, une table ronde de *Linkenbach* avec des séparateurs magnétiques pour voie sèche et voie humide. Ces séparateurs à excessive production fonctionnaient. Les machines pour préparer les minerais, des moulins pour leur broyage ainsi qu'une table à secousse étaient exposés par *Schiller et Bartsch* à Kalk près Cologne dans la section des salines. Du pavillon *Humboldt* on allait à l'exposition de *G. Schiele et Cie* de Francfort. Parmi les différents objets que l'on y trouvait : citons des régulateurs, des robinets et des soupapes pour l'industrie chimique ainsi qu'un ventilateur pour haut fourneau. Dans le voisinage quatre pompes centrifuges de la même usine commandées électriquement débitaient 7 000 litres à la minute.

Non loin du bâtiment Krupp on voyait, dans l'allée principale, le petit pavillon des *Vereinigten Köln-Rottweiler Pulverfabriken* de Cologne, qui contenait en même temps que des matières premières, des poudres sans fumée de différentes sortes pour la chasse, des explosifs comprimés, des détonateurs et des cartouches. Dans la construction imposante de la *Metallwaaren und Maschinenfabrik* de Düsseldorf des récipients en acier pour les gaz fortement comprimés, mesurant depuis 0,5 m. jusqu'à 6 mètres excitaient un vif intérêt. Ces récipients, fabriqués d'après le procédé *Ehrhardt*, étaient obtenus au moyen d'un bloc d'acier pressé et laminé au rouge blanc. On trouvait dans le même bâtiment la *Press-und Walzwerk Aktiengesellschaft* de Düsseldorf-Reisholz qui peut par le procédé précédent faire des corps de chaudière sans soudure ayant de 0,5 m. à 2,5 m. de diamètre. Elle avait apporté une pièce de cette dimension.

La découverte de ce procédé est d'une grande importance pour la technique des chaudières à vapeur car, malgré la grande pression employée maintenant, elle amène une économie de matériel. Un piston de presse hydraulique et un manchon centrifuge avaient été obtenus toujours par le procédé Ehrhardt.

Dans un pavillon d'une construction originale se trouvaient les produits des *Goldschmidt's Werke*. Là étaient exposés aussi les productions de la *Th. Goldschmidt Chem. Fabrik und Zinnhütte* à Essen : blocs d'étain, sel d'étain, sels d'étain, benzaldéhyde, acide benzoïque, acide acétique anhydre, acide monochloracétique, trichlorure, pentachlorure, oxychlorure de phosphore, anhydride phosphorique bien blanc, préparé en brûlant du phosphore en mèches suivant le procédé Goldschmidt. On prenait un intérêt tout particulier à l'*Allgmeine Thermit Gesellschaft* de Essen qui se trouvait représentée dans le même local. La découverte de Hans Goldschmidt [1], qui a fait époque, est en pleine prospérité. La soudure par le procédé *Goldschmidt* était représentée non seulement par un certain nombre de tubes et de rails, mais on en faisait la démonstration pratique. Un échantillon de tube contourné avec 28 soudures a été essayé à 100 atmosphères. Un intérêt encore plus grand s'attachait à l'aluminothermie donnant la latitude de préparer des métaux et des alliages comme le chrome, le manganèse, le ferrotitane, le manganotitane, le ferrobore et d'obtenir comme sous-produit l'alumine fondue « la Corubine » pouvant servir de matière à polir. Dans une coupe au milieu de poudre de Corubine nous avons trouvé un cristal particulièrement gros de rubis artificiel provenant de la préparation du chrome par l'alumino thermie. Citons aussi deux gros fragments de nickel et de cobalt purs.

Tout près du pavillon Goldschmidt se trouvait une maison bâtie en plaques d'asbeste et liège par *Julius Kathe* de Cologne-Deutz. Les isolants à base de liège sont à citer pour les tubes de vapeur. Dans le voisinage l'usine *Dr Otto et Cie* de Dallhausen avait une exposition remarquable : un four à coke en grandeur naturelle et les sous-produits de la fabrication du coke, des briques réfractaires, des mouffles et des objets du même ordre, qui témoignaient de l'activité de la maison. La même entreprise se trouvait représentée dans la section des mines par un appareil à extraction d'ammoniaque construit par l'*Eisenwerk Weilbach, G. m. b. H.* à Weilbach près Miltenberg.

Les *Vereinigten Zink-Walzwerke* dans leur pavillon avaient de beaux échantillons de leurs minerais, de zinc, de blanc de zinc, de poudre de zinc, de zinc à piles, etc.

Dans le bâtiment des mines je ferai une mention spéciale de l'appareil pour déterminer un mélange de quatre gaz (construit par *Robert Müller*, à Essen) dans les produits de la combustion ainsi qu'un appareil pour la détermination du gaz carbonique et du grisou. *Gebrüder Körting* à Hanôvre étaient représentés par un nouvel injecteur. La *Metallschlauch Fabrik* de Pforzheim confectionne d'excellents tuyaux, elle en présentait un grand choix ; elle peut fournir des tuyaux ayant jusqu'à 250 millimètres de diamètre et supportant 200 atmosphères.

Un modèle de four à coke était exposé par la maison *Franz Brunk* de Dortmund ; à côté se trouvaient les sous-produits : goudrons, ammoniaque, benzol, toluol, etc. La *Maschinen und Armaturenfabrik vormals H. Brener et Co* de Hœchst sur le Main montrait un modèle d'installation pour fabriquer du sulfate d'ammonium et du gaz, ainsi que des modèles de laveurs de gaz et d'appareil continu à ammoniaque. Les *Gewerkschaften König Ludwig* à Recklinghausen, *Gewerkschaften Lothringen* à Gerthe près Bochum, *Gewerkschaften Friedrich der Grosse* à Herne et *la Deutsche Ammoniak-Verkaufsvereinigung* de Bochum exposaient le même genre de produits.

Une intéressante exposition d'explosifs pour l'exploitation des mines avec leurs matières premières, telles que bichromate de potassium et naphtaline en cristaux particulièrement volumineux, provenait des *Rheinisch-Westfälichen Sprengstoffwerke*. Dans le grand Hall des machines la *Maschinen fabrik Grevenboich vormals Langen et Hundhausen* à Grevenbroich avait des échantillons idéaux de sucre candi sans fil, d'alun de soude, de borax, d'antichlore et d'alun d'ammoniaque qui s'obtiennent d'après une méthode imaginée et brevetée par le Dr Bock. Le procédé consiste dans ses points essentiels à laisser couler lentement une solution de la substance transversalement à travers une couche mince

(1) *Mon. Scient.*, **1900**, 353.

de cristaux de la même substance, en ayant soin de ne pas dépasser la hauteur de la couche de cristaux et de maintenir ces cristaux en mouvement giratoire ou oscillatoire. Cette solution est saturée à la température convenable pour l'entrée, elle se refroidit régulièrement par son passage sur les cristaux. Les cristaux se séparent isolément et n'ont point d'inclusion de l'eau mère. Une seule cristallisation suffit pour donner un produit pur. Les cristaux ainsi obtenus sont livrés au commerce, ils n'ont pas été préparés en vue de l'Exposition.

La fabrique des *Gebrüder Burberg* à Mettmann a donné à nouveau un spécimen de son habileté dans la construction des broyeurs. A côté d'un concasseur, de machines à râper et de moulins à billes, elle exposait une collection de produits chimiques et pharmaceutiques broyés ou concassés. Dans le domaine des machines destinées au concassage et au broyage un autre exposant *Louis Soest et Cie*, G. m. b. H., à Düsseldorf Reisholz est à mentionner pour ses appareils destinés à la pulvérisation pour les fabriques de ciments, de terre cuite et des briques de Dina. Les meules qu'il montrait pouvaient broyer de la quartzite avec un grain de 40 à 50 millimètres en consommant 28 à 30 chevaux et donnant de 1 500 à 2 000 kilogrammes. La maison *Berges et Cie* de München Gladbach exposait des moulins à billes.

Quoique un peu cachée dans un coin à gauche du hall des Machines la *Feuerfeste Industrie Gesellschaft mit beschrankter Haftung* de Düsseldorf n'en montrait pas moins d'excellents produits. La Société recouvre, en appliquant le procédé breveté par Wilhelm Engel, les briques réfractaires d'une couche mince d'un mélange formé de 3 parties de carborundum et 1 partie de verre soluble. Par ce moyen les produits acquièrent une résistance extraordinaire aux températures élevées. Il suffit pour cela d'enduire le côté qui subit l'action de la flamme. La résistance des briques ainsi préparées a été montrée dans un four alimenté par une soufflerie qui les a portées à 2 800° (?). Tandis que les meilleures briques réfractaires s'aggloméraient rapidement, les briques ayant subi cette préparation restaient intactes. Des centrifugeurs avaient été exposés par *Robert Spies Fr. Sohn* de Barmen et *Gebrüder Heine* Viersen. Ces derniers sont bien connus par leurs centrifugeurs à bassine mobile en grès. Je donnerai encore un mot rapidement aux appareils en fonte (double chaudière et appareil à colonnes) de *Julius Wurmbach* de Francfort, à la chaudronnerie de *Ulrich et Hinrichs* à Ratingen. Dans le hall principal de l'industrie au Sud on trouvait encore les récipients d'acier pour gaz comprimé de la *Phenix Aktiengesellschaft für Bergbau und Hüttenbetrieb* à Laar-Ruhrort et des *Gussstahlwerke Witten*. A côté de ces sociétés les *Westfälische Salinenvereine* avaient exposé de beaux cristaux de sel, sulfates de cuivre et de fer. Les *Barytwerke Gewerkschaft Weitzhelle et Arzkanten* à Cologne montraient de la barytine d'une grande pureté et bien blanche en blocs, grains et poudre. Dans la même section la Rheinische Maschinenfabrik G. m. b. H. de Neuss avait une exposition d'appareils de broyage et des mélangeurs et tamiseurs. Les *Gewerkschaften Libussa* de Düsseldorf, *Peterzeche* de Burbach, *Grube Wildberg und Gewerkschaft Benthausen* près Mettmann étaient représentées dans la même section par des minerais de plomb, zinc et fer. La mine de Wildberg avait construit une galerie en grandeur naturelle percée au fer et au maillet. Plus loin étaient disposés des minerais de cuivre et de plomb, bruts et lavés, provenant de la *Gewerkschaft Sellerbecker Bergwerksverein*. Dans le milieu du hall de l'Industrie se trouvaient encore des produits miniers : bloc de barytine de la *Gewersckschaft Siegena* à Meggen, de la barytine et des pyrites de la *Gewerkschaft Sicilia* à Meggen, des minerais de plomb et de zinc de la Société de la vieille Montagne. Une collection minéralogique du Siegerland, complétée par des modèles en bois était exposée par *F. Thomas* de Siegen, elle était destinée à l'*Ecole des Mines* (*Bergschule*) de Siegen.

La maison *Heraeus* d'Hanau, bien connue dans le monde entier se distinguait cette fois avec ses appareils d'aluminium pour l'industrie et les laboratoires. Les appareils et tôles d'aluminium présentés au public étaient d'une dimension remarquable. Il faut citer les alambics avec leurs serpentins et leur chaudière simple ou avec enveloppe de vapeur, des entonnoirs, des seaux, etc. Les *Westfälische Nickelwalzwerke* de Schwerte, avaient une exposition tout-à-fait digne d'attention avec leurs ustensiles de nickel pur destinés aux usages du laboratoire, comme bains-marie, creusets, capsules, cuillères, pinces ainsi que des capsules de nickel pur et des récipients en acier plaqué de nickel contenant jusqu'à 250 litres. L'*Elmores Metall Aktiengesellschaft* à Schladern sur la Sieg était honorablement représentée. Son exposition par excellence se composait de cylindres de cuivre obtenus par voie électrolytique ; la plus grosse pièce était un tube sans soudure de 5 mètres de long, 2 m. 50 de diamètre et 10 millimètres d'épaisseur, pesant 3 600 kilogrammes.

Une vitrine intéressante était celle de la maison *Ströhlein et C°* de Düsseldorf avec les produits de la soufflerie de verre destinés aux laboratoires et aux diverses recherches. Comme nouveauté il faut citer les appareils pour la détermination du carbone du Dr Westhoff et A. Kleine. On voyait à côté de ces appareils les modèles de Ledebur et Göckel, plus loin des instruments disposés pour la détermination de l'arsenic et du soufre, de même qu'une pompe à mercure spécialement conçue pour la préparation de l'argon. En dehors de ces appareils de verre la même maison construit, et c'est une spécialité, des brûleurs à gaz avec réglage d'air sous le pied et les mêmes brûleurs avec le réglage de l'air et du gaz. Ces brûleurs ne se bouchent pas par les cendres qui peuvent tomber, ils sont plus simples et meilleur marché que les becs de Bunsen ordinaires. Dans une autre vitrine *Ströhlein et C°* avaient disposé les productions de la maison *Gebrüder Bosch* à Immingen (Hohenzollern) qui fabrique des balances pour l'analyse, les essais, ainsi que les divers autres appareils spéciaux tels que les poids exacts, etc. La même exposition était accompagnée d'appareils d'optique de *E. Leitz* à Wetzlar : Microscopes, microtomes, microscopes de projection, etc. Dans le même genre, *C. Gerhardt* de Bonn, avait une exposition intéressante : appareils de Ledebur, nouvelle pompe à mercure sans robinet de Geppert, thermomètres Anschütz au 1/50 de degrés avec l'échelle 0°-360° partagée sur 7 thermomètres, le nouvel appareil de dosage de l'acide borique Partheil-Rose.

Dans l'aile droite du même bâtiment la fabrique de caoutchouc *Franz Clouth* à Cologne s'imposait aux regards. Dans cette riche collection se distinguaient particulièrement des tubes, des tissus imperméabilisés, un centrifugeur et une pompe en caoutchouc durci, etc. L'industrie du caoutchouc était

encore bien représentée par la *Pahl'sche Gummi und Asbest Gesellschaft* m. b. H., à Düsseldorf-Bath et *S. Saul* à Aix-la-Chapelle.

Ernst Gerh. Riggert de Düsseldorf avait exposé une série d'échantillons de calcaire de la mine de Brilon. D'après les analyses ce calcaire est d'une extraordinaire pureté et particulièrement bon pour les préparations chimiques préparation des sels de calcium, emploi comme masse filtrante, préparation du gaz carbonique, fabrication des couleurs et colorants.

Les maisons *Franz Eisenach et C°* d'Offenbach et *G. Siebert* d'Hanau représentaient d'une manière tout-à-fait remarquable l'Industrie du platine. La valeur des objets exposés par Siebert pouvait bien être évaluée de 5 à 600 000 francs sans exagération. En même temps que les ustensiles usuels connus en platine pour laboratoires, nous trouvions des minerais et des sables platinifères de Nischne Tagil, des minerais plus rares comme l'osmiure d'iridium et un bloc de 150 grammes de ruthénium. Une curiosité chez ces deux exposants était les sels, et principalement les sels doubles, de ces métaux nobles si brillants et si éclatants comme couleur que les couleurs de houille peuvent leur être comparées. Ces ustensiles de platine étaient accompagnés de vaisselle d'argent pour le laboratoire et l'industrie, dans l'exposition Siebert on voyait en outre un alambic complet tout en argent.

Dans l'industrie des huiles minérales et des corps gras nous nommerons d'abord la *Stearinfabrik Joh. Gottfried Siegert et Sohn* de Neuwied, qui avait installé une élégante construction de savons et de bougies renfermant aussi des sous-produits de la fabrication de la stéarine, des oléine et glycérine à différents degrés de pureté. Plus loin d'autres expositions celle des *Sprengstoff-Werke Dr. R. Nahnsen et C°*, Hambourg, contenant des lessives, des glycérines ; l'entreprise *Robert Hall* à Düsseldorf avec des savons à l'huile d'olives, des savons d'apprêts, de l'huile rouge, de l'huile tournante, etc. ; la firme *Hoffmann et C°* à München Gladbach avec des graisses minérales, huile de vaseline. On retrouvait les mêmes produits dans la *Rheinische Vaselinöl und Fettfabrick Gebr. Stern* à Cologne, dans la Maison *H Wm. Hilgen* à Cologne (avec des huiles pour machines, huile de baleine, huile de résine neutre, essences). La *Kölner Ceresinfabrik Gebr. Maus. G. m. b. H.* à Cologne avait édifié un obélisque de céréside blanche et colorée entouré d'échantillons d'osocérite, cire, etc. La maison bien connue *Compes et C°* de Düsseldorf exposait en même temps que de la cire d'abeilles, brute et blanchie, de la cérésine, de l'ozocérite brut et purifiée, un modèle de couches de cette cire minérale et des rouleaux pour phonographes.

L'industrie des laques et vernis avait pour la représenter *Aug. Bœhringer* à Bensberg, *Conrad Wm. Schmidt G. m. H* à Düsseldorf, *Wulf et Mosel* à Düsseldorf, *Court et Bauer* à Cologne-Ehrenfeld et *Hermann Wülfing* à Vohwinkel.

Schrœder et Stadelmann G. m. b. H. à Grenzhausen et Oberlahnstein présentaient des produits à polir les métaux et les matières comme le marbre, le verre, la corne, des couleurs minérales pour la typographie et la lithographie, des couleurs pour vernis à l'alcool, des mordants, des mastics La *Farbenindustrie Aktiengesellschaft* de Heerdt près Neuss avait dans son exposition des lithopones blanc de neige et des lithopones colorés. Le lithopone était encore répresenté par l'*Aktien Gesellschaft für chemische Industrie* à Schalke, qui avait exposé tous les produits de la fabrication ; le lithopone pour mélanges de cette maison est intéressant. En même temps que ces produits on trouvait des acides minéraux avec leurs sous-produits. Ainsi il était intéressant de voir le morceau de thallium, pesant 2 020 grammes, récupéré dans la fabrication au milieu des boues des chambres de plomb de la fabrique. Des produits de la distillation de la houille figuraient également. Un plaisir pour les yeux était offert par les couleurs vernis et laques des *Düsseldorfer Farbenfabrik Driesch et Haas*, et *Farbwerke Franz Rasquin G. m. b. H.* de Mülheim Un modèle de chambre à blanc de plomb, avec le plomb dans ses transformations successives, de la céruse du minium, de l'azotite de plomb, avaient été apportés par la *Farbwerk Aktiengesellschaft vormals Moritz Müller und Sohn* à Düsseldorf. Dans les mêmes fabrications on rencontrait les Maisons *Deus et Moll* à Düsseldorf, *Bonner Bleiweiss und Farbenfabrik Dr. Carl Overhage* à Bonn et *Lindgens et Söhne* de Mülheim. Ces derniers avec l'acétate de plomb, du blanc de zinc et du lithopone. Les couleurs aux ferri-chromates de la *Chemische Fabrik* und *Farbwerke* Dr. Koll et Spitz à Mülheim-sur-le-Rhin n'étaient pas sans intérêt.

H. Flemming à Kalk exposait avec de la glycérine chimiquement pure, du charbon de sang, de la guanidine, de la dichlorhydrine et de l'épichlorhydrine. Julius Norden et C° à Aldenhoven montrait entre autres produits des terres rares pour la lumière par incandescence. L'Exposition de la Maison *Rudolf Kœpp et C°* à Ostrich (Rheingau) comprenait de l'acide oxalique en très gros cristaux, des oxalates, des sels d'antimoine du fluorure de potassium, du fluorure de chrome et de l'acide fluorhydrique, t utes préparations irréprochables. Les *Chemische Fabriken vormals Weiler ter Meer* pouvaient être fières de leurs productions. Dans une importante vitrine on retrouvait les excellentes couleurs de cette fabrique, et les produits annexes. Les cristaux de fuchsine, de vert malachite, de vert brillant étaient particulièrement beaux.

Les objets de nickel de la *Nickelaktiengesellschaft* d'Iserlohn formaient une intéressante exposition accompagnée de minerais de nickel et cobalt, des métaux purs et de leurs sels, ces derniers en belles masses de cristaux.

Le point de perfection qu'atteint la fabrication de l'outremer était rendu manifeste par les *Vereinigte Ultramarinfabriken Aktiengesellschaft vormals Leverkus, Zeltner et Consorten* à Cologne. De beaux spécimens de chromate de sodium, bichromate de potassium, d'anthracène, d'anthraquinone, de colorants de l'alizarine provenaient de chez *Wedekind et C°* à Uerdingen. Le Dr *L. C. Marquardt* à Beuel avait une collection de produits chimiques particulièrement de sels de baryum, lithium et bismuth, du bel iodure de plomb, des ferro et ferricyanures purs pour l'analyse. Les *Vereinigte Schwarzfabriken* offraient aux yeux des visiteurs les charbons animaux, noirs minéraux, noirs d'impression, noirs d'ivoire, noir de fumée de leurs usines d'Ober-Walluf, Dürkheim et Erpolzheim.

La maison *Henkel et C°* de Düsseldorf bien connu pour ses soudes et son verre soluble s'occupe maintenant d'engrais, aussi exposait-elle son nouveau produit « Floréal » avec des tabacs cultivés avec son secours comme preuve de ses qualités.

De la maison Dr Höhn et C° provenait une belle série de prépar. tions concernant spécialement les vernis : sel des acides borique, linolique et résinique, cadmium orange, jaune de chrome,chromate de baryum, peroxyde de plomb, phosphate d'ammonium et produits pour la photographie tels que sulfocyanure d'ammonium et sulfite de sodium

Une très intéressante exposition est celle de la *Chemische Fabrik Rhenania* à Aix-la-Chapelle avec ses modèles des appareils de grillage de l'usine de Stollberg. On y voyait un four à pyrite, et un condenseur à acide chlorhydrique, le modèle de l'appareil à chlorure de chaux d'Hasenclever, le dispositif d'Uebel pour préparer l'acide azotique ainsi que des modèles pour la régénération du soufre des charrées de soude.

La maison *Kalle et C°* de Biebrich était supérieurement représentée par ses produits chimiques et pharmaceutiques. Nous trouvons là l' « Iodol » (iodoforme sous une forme sans odeur et inoffensive), le « Mentol-iodol », l' « Iodolène » combinaison d'iodol et d'albumine, le Quinoléinerhodanate de bismuth, le métacrésol « Crurine », le « Dormiol » diméthyléthyl carbinolchloral, l'Antifebrine, le Gaiacol, l'Orexine, l'Hétol et l'Hétocrésol, de l'acide de la cannelle, de la « Néoquinine » ou chlorhydrate de cinnamylquinine, de l'or colloïdal, de l'argent colloïdal, des oxydes de mercure, bismuth et cuivre colloïdaux solubles et utilisables en thérapeutique.

En dernier lieu dans le groupe de la chimie les *Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer et C°* d'Elberfeld avec leur belle exposition : d'abord le Diäteticum, la Somatose et la Ferrosomatose, combinaison organique renfermant des albumoses et du fer, ensuite de l'acide salicylique, du salicylate de sodium. du Salophène et de l'Aspirine (deux préparations salicylés), de la Piperazine Bayer et du Lycétol, du Créosotal et du Duotal (produits anti cuberculeux), de la phénacétine Bayer, du Sulfonal Bayer, du Trional et de l'Hédonal (soporifiques), de la Tannopine et du Tannigène, de l'Agurine (Théobrominacétate), de l'Iodothyrine, principe du Protargol (préparation protéique), de l'Europhène (iodure de l'isobutylcrésol), de l'Aristol (diiodure de thymol) et de l'Epicarine. Tout récemment les fabriques d'Elberfeld ont commencé à préparer des produits photographiques. Parmi ceux-ci citons l'Edinol, développateur rapide d'excellentes propriétés, l'éclair Bayer pour la photographie dans les locaux mal éclairés brûlant sans fumée, l'acétone sulfite Bayer, le fixateur Bayer, se conservant bien et n'attaquant pas la gélatine, le renforçateur Bayer à l'urane qui fournit un bain de renforcement d'une durée illimitée.

Je ne vois rien de nouveau et d'intéressant à signaler dans la céramique appliquée à l'industrie chimique. Je puis terminer ce compte-rendu en constatant que l'industrie chimique ne pouvait pas donner une meilleure impression de leur importance et de leur puissance que celle qu'elles ont produite à Düsseldorf.

Recherches sur la résistance des anodes en platine iridié employées dans l'électrolyse des chlorures alcalins

Par **M. P. Denso**

(Laboratoire électrochimique de l'Institut technique de Dresde)

(*Zeitschrift für Elektrochemie*, VIII, p. 147)

Haber (1) a fait l'électrolyse de l'acide chlorhydrique de différentes concentrations à différentes températures avec des électrodes en platine et en platine iridié, et il a trouvé que des anodes renfermant de 10 à 25 % d'iridium ne sont pas attaquées. Il était donc intéressant de voir si l'on pourrait employer avec avantage des anodes en feuilles très minces dans l'électrolyse des chlorures alcalins. Avec des électrodes si minces le prix serait bien réduit, et si celles-ci étaient suffisamment résistantes, elles pourraient, dans certains cas, remplacer les électrodes en charbon. Le résultat des expériences concorde avec ceux obtenus par Haber.

Les essais ont été faits avec une série d'électrodes en platine iridié de deux grandeurs différentes et renfermant de 7,6 à 15 % d'iridium. Les électrodes avaient seulement une épaisseur de 0,007 mm. et étaient soudées à un fil du même métal de 1 millimètre de diamètre. Les grandes électrodes avaient 40 millimètres de largeur et 125 millimètres de longueur, par conséquent une surface totale de 1 décimètre carré; les petites électrodes avaient 20 millimètres de largeur, 125 millimètres de longueur et une surface totale de 0,5 dcm^2.

Les électrodes, décrites plus haut, ont été employées à l'électrolyse des chlorures alcalins dans différentes conditions, à savoir :

Electrolyse d'une solution concentrée de chlorure de potassium à 20° sans diaphragme.

Electrolyse d'une solution concentrée de chlorure de potassium à 80° sans diaphragme. (Les solutions de chlorure de potassium étaient additionnées de 2 % de chromate de potasse).

Electrolyse d'une solution concentrée de chlorure de sodium à 20° avec diaphragme.

Electrolyse d'une solution concentrée de chlorure de sodium à 80° avec diaphragme. Dans l'électrolyse des solutions de chlorure de sodium, les anodes se trouvaient en présence d'un grand volume de liquide, environ 7 litres. Après ces expériences on passa à l'électrolyse de l'acide chlorhydrique à 20 % à une température de 80°, car le chlore dégagé de l'acide chlorhydrique a une action plus énergique

---

(1) *Zeitschr. für anorg. Chem.*, XVI, 1898, 438 ff.

sur le platine iridié que celui dégagé des solutions de chlorures. Dans ces essais l'anode à expérimenter était placée entre deux cathodes.

Les résultats de toutes ces expériences sont résumés dans le tableau suivant :

Par surface O on entend la surface totale des anodes, I représente le courant en ampères, d la densité du courant par décimètres carrés. L'évaluation des ampères-heures Ah, a été faite, à l'exception de l'expérience 1, avec le voltamètre à cuivre, en multipliant la tension constante I avec la durée de temps, mesuré exactement. T représente la température de l'électrolyte. Les différents alliages de platine iridié ont été faits par W. C. Heraeus dans les conditions désirées, et ensuite analysées. Dans les expériences 1 à 3 on a employé la même électrode et à partir de l'expérience 4 on a employé chaque fois une autre électrode. La solution cathodique dans l'expérience 4 a été renouvelée chaque heure avec une solution neuve et concentrée de chlornre de sodium.

Expérience 7 : avant d'être employée, l'électrode a été plongée pendant 15 heures dans une solution d'acide chlorhydrique concentré et il n'y a pas eu de diminution de poids.

Expérience 8 : l'électrode contenait 9,88 % d'iridium industriellement pur, les autres de l'iridium très pur et on n'a pas trouvé de différence sensible pour ces deux sortes de matériaux. La première sorte d'électrodes renferme Rh, Ru, Fe et Cu en plus grande quantité que la deuxième, mais cependant celle-ci est faible dans les deux cas et les expériences ne montrent pas de différence ; voir Mylius et Fœrster : sur la préparation du platine pur ; *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* XXV, 4, 1892, 665.

Numéro de l'expérience	Electrode	Electrolyte	Courant	Poids des électrodes	
1	10 % Ir O = 1 dcmq	Chlorure de potassium sans diaphragme T = 20 — 50°	I = 10,5 d = 10,5	Au début : 4,8744 gr. Après 800 A.h. : 4,8745 »	Diminution 0,0001 gr.
2	10 % Ir O = 1 dcmq	Chlorure de potassium sans diaphragme T = 80°	I = 30 d = 30	Au début : 6,7705 » Apr. 1200 A.h. : 6,7700 »	» 0,0005 »
3	10 % Ir O = 1 dcmq	Chlorure de sodium avec diaphragme T = 20°	I = 10 d = 10	Au début : 8,4525 » Après 240 A.h. : 8,4525 »	» 0,0000 »
4	9,5 % Ir O = 1,2 dcmq	Chlorure de sodium avec diaphragme T = 80°	I = 20 d = 16,7	Au début : 9,8910 » Après 200 A.h. : 9,8875 » » 400 » : 9,8871 »	» 0,0035 » Nouv. dim. 0,0004 »
5	7,63 % Ir O = 0,5 dcmq	HCl 20 % T = 80°	I = 10 d = 20	Au début : 5,4061 » Après 70 A.h. : 5,4051 » » 140 » : 5,4044 » » 210 » : 5,4044 »	Diminution 0,0010 » Nouv. dim. 0,0006 » » 0,0000 »
6	9,5 % Ir O = 0,5 dcmq	HCl 20 % T = 80°	I = 5 d = 10	Au début : 5,6588 » Après 10 A. h. : 5,6559 » » 50 » : 5,6552 » » 80 » : 5,6550 »	Diminution 0,0029 » Nouv. dim. 0,0007 » » 0,0002 »
7	9,5 % Ir O = 0,5 dcmq	HCl 20 % T = 80°	I = 10 d = 20	Au début : 2,6620 » Après 10 A. h. : 5,6620 » » 35 » : 5,6620 » » 95 » : 5,6620 »	Diminution 0,0000 » Nouv. dim. 0,0000 » » 0,0000 »
8	9,88 % Ir O = 0,5 dcmq	HCl 20 % T = 80°	I = 10 d = 20	Au début : 5,3367 » Après 70 A.h. : 5,3360 » » 140 » : 5,3360 »	Diminution 0,0007 » Nouv. dim. 0,0000 »
9	15,05 % Ir O = 0,5 dcmq	HCl 20 % T = 80°	I = 10 d = 20	Au début : 5,3700 » Après 70 A h. : 5,3695 » » 140 » : 5,3660 » » 200 » : 5,3658 »	Diminution 0,0005 » Nouv. dim. 0,0035 » » 0,0002 »

Expérience 9 : l'électrode a accusé une forte diminution de poids (0,0035 gr.) après le deuxième passage de 70 ampères-heures, qu'on peut expliquer par la formation de petits trous dans l'électrode ; ce qui montre sa non homogénéité. A part cette défectuosité, l'électrode se comporte comme les autres.

Les expériences 1 à 3 montrent que les électrodes employées sont très résistantes aux réactions chimiques, comme le font voir les essais avec l'acide chlorhydrique à 20 % à 80°. De plus, on a remarqué que pour des électrodes renfermant 7,5 à 15 % d'iridium, il n'y avait pas de différence sensible.

En résumé, les électrodes en platine iridié de 0,007 mm. d'épaisseur sont très résistantes à l'électrolyse des chlorures alcalins, et leur emploi dans la pratique peut être recommandé sans hésitation.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 7 décembre. — Quelques observations relatives à l'action des vapeurs des composés hydrocarbonés sur les microbes animaux et sur les insectes, et un rôle antiseptique des agents oxydants oxydables par M. Berthelot.

On croyait que F. V. Raspail avait découvert et expliqué depuis longtemps le rôle du camphre, que les peintres avaient, dans des tableaux célèbres, représenté la jeune fille asphyxiée sur un lit de fleurs odorantes. Il paraît que tout cela n'était pas connu avant M. Marcelin Berthelot. — Passons.

— Sur les forces électromotrices résultant du contact et de l'action réciproque des liquides par M. Berthelot.

L'auteur qui sur ce sujet a dû souffler sa chandelle, éprouve le besoin de présenter à l'Académie le numéro de Décembre des *Annales de Physique et de Chimie* où il a réuni après les avoir publiées et republiées en détail toutes les erreurs, tous les pillages que M. Danneel a signalés dans la *Z. für Elektrochemie* et que nous avons reproduits dans le *Moniteur Scientifique* n° 737, **1903**, 305.
Comme les critiques de M. Danneel n'ont pas cessé, nous les ferons connaître dans le prochain numéro.

— Sur un Protozoaire nouveau (Piroplasma Donovani-Lav. et Mesn.) parasite d'une fièvre de l'Inde. Note de MM. Laveran et Mesnil.

— Sur la propriété d'émettre des rayons *n* que la compression confère à certains corps, et sur l'émission spontanée et indéfinie de rayons *n* par l'acier trempé, et d'autres corps en état d'équilibre moléculaire contraint. Note de M. Blondlot.

La compression confère à certains corps la propriété d'émettre des rayons *n*. Des morceaux de bois, de verre, de caoutchouc comprimés dans une presse produisent des rayons *n*. Ces phénomènes ne sont pas instantanés, il importe absolument de tenir compte de ce retard quand on veut étudier ces phénomènes ; c'est lui sans doute qui est cause qu'ils n'ont pas été aperçus depuis longtemps.

Les lames bataviques, l'acier trempé, le laiton écroui par le martelage, le soufre fondu à structure cristalline sont des sources spontanées et permanentes de rayons *n*. Un couteau de sépulture gallo-romaine située sur le territoire de Craincourt (Lorraine) et datant de l'époque mérovigienne émet des rayons *n* autant qu'un couteau moderne.

L'émission de ces rayons par cette lame d'acier trempé persiste depuis plus de douze siècles et ne paraît pas s'être affaiblie. On peut donc rapprocher ce phénomène de celui produit par l'uranium et par le radium.

La chaire du Collège de France. — Présentation de l'Académie des Sciences

— M. Tannery, littérateur et frère du sous-directeur de l'Ecole normale est naturellement présenté en première ligne, par 40 voix contre 5 attribuées à M. Wyrouboff pour la chaire d'Histoire des Sciences, actuellement vacante au Collège de France. L'Institut n'étant qu'une succursale du Collège de France, qui n'est lui-même qu'une succursale de l'Ecole normale, toutes ces présentations se passent en famille.

Qu'il en soit ainsi pour le recrutement des Académiciens, ceci n'offre aucun inconvénient surtout aujourd'hui que le prix Nobel attire l'attention du public et des jeunes savants, bien autrement que le vieux bâtiment du pont des Arts. Mais quand il s'agit de fonctions rémunérées par l'Etat, il devient inadmissible que les considérations de famille ou de camaraderie soient seules en jeu. Or, c'est ce qui s'était passé dans la double présentation du Collège de France et de l'Académie des Sciences. Le seul candidat *scientifique* M. Wyrouboff était présenté en 2e ligne pour la chaire de l'Histoire des *Sciences*.

Et dans l'esprit de nos bons apôtres, c'était pour lui la mort sans phrase, puisqu'il y avait accord parfait entre l'Institut et le collège de France. Déjà M. Marcelin Berthelot se frottait les mains. On le rencontre toujours dans les sales besognes, par exemple, actuellement encore, au Museum où il cherche à imposer son candidat en remplacement de P. P. Dehérain, étant d'avance sûr de la présentation qu'il fera faire à l'Académie des Sciences.

Mais le ministre de l'Instruction publique, qui commence à voir clair dans toutes ces présentations, a nommé M. Wyrouboff, et l'on ne peut que l'en féliciter à tous les points de vue. Pour l' « Histoire des Sciences » tout d'abord, qui sera faite par un homme compétent, et pour la leçon nécessaire qu'il vient d'infliger à tous les termites de l'Enseignement supérieur.

— M. Puiseux est présenté en première ligne pour une place d'astronome titulaire actuellement vacante à l'Observatoire de Paris et M. Hamy en seconde ligne.

— Observations des Léonides et des Biélides, faites à Athènes en 1903, par M. Eginitis.

— Un théorème sur les ensembles mesurables. Note de M. Emile Borel.

— Généralisation d'un théorème de Laguerre. Note de M. A. Auric.

— Sur la qualité des hélices sustentatrices. Note de M. Charles Renard.

— Sur l'intensité de l'éclairement par le soleil. Note de M. Charles Fabry.

Un millimètre carré du disque solaire émet normalement une intensité lumineuse qui est, après absorption atmosphérique, de 1 800 bougies.

— Sur la direction de l'aimantation permanente dans diverses roches volcaniques. Notes de MM. Bernard Brunhes et Pierre David.

— Rôle du temps dans la comparaison des éclats lumineux en lumière colorée. Notes de MM. Broca et Sulzer.

— Sur une nouvelle méthode pour le calcul des chaleurs de combustion et sur quelques-unes de ses conséquences. Note de M. P. Lemoult.

Cette méthode conduit à deux formules

(1) $$C_1 = 157n + A_1$$

(2) $$C_2 = 463m + A_2 \equiv 115,75n + A',$$

la première pour les composés acycliques, la seconde pour les composés cycliques (n étant le nombre d'atomes de C ; m étant le numéro d'ordre du carbure cyclique générateur. Ces formules se ramènent à un seul type, quand on met en évidence les nombres x et y d'atomes de C et de H du carbure C^xH^y. On a en effet pour les carbures acycliques saturés

$$C^nH_1^{2n+2}A_1 = 55, \qquad n = x, \qquad y = 2n + 2$$

$$C_1 = 157n + 55 \equiv 102n + (2n + 2)\frac{55}{2} \equiv 102x + \frac{55}{2}y,$$

pour les carbures cycliques

$$x = 4m + 2, \qquad y = 2m + 4 \quad \text{et} \quad A_2 = 314;$$

or,

$$C_2 = 463m + 314 \equiv 102(4m + 2) + \frac{55}{2}(2m + 4) \equiv 102x + \frac{55}{2}y.$$

Donc la chaleur de combustion z d'un carbure quelconque exempt de liaison multiple C^xH^y est donnée par

(α) $$z = f(C^xH^y) = 102x + \frac{55}{2}y.$$

Cette formule comprend les carbures cycliques à chaînes latérales saturées, qui n'étaient représentés ni par (1) ni par (2). Le triméthylène fait exception.

Pour les carbures éthyléniques on a

$$A_1 = 28 \text{ cal.}; \qquad \text{or,} \quad x = n, \qquad y = 2n,$$

$$C_1 = 157n + 28 \equiv 102n + \frac{55}{2}2n + 28 \equiv 102x + \frac{55}{2}y + 28 \text{ cal.}$$

Pour les carbures acétyléniques il faut ajouter 57 calories au lieu de 28. La formule

(β) $$z = 102x + \frac{55}{2}y + K$$

est applicable à tous les carbures à plusieurs liaisons multiples.

Pour les composés oxygénés des formules $C^xH^yO^p$, on a la formule générale

(γ) $$z = f(C^xH^yO^p) = 102x + \frac{55}{2}y - \sum p\varphi + K.$$

φ est en relation simple avec les apports des groupes fonctionnels : ainsi par exemple, pour les alcools primaires

$$f(C - OH) = 8 \text{ cal.} \; \varphi = \frac{102}{4} + \frac{55}{2} - 8 = 45 \text{ cal.}$$

— Recherches sur les azoïques. Nouveau mode de formation des dérivés indazyliques. Note de M. P. Freundler.

L'étude des azoïques possédant une fonction alcool ou éther oxyde orthosubstituée a mis en évidence la facilité avec laquelle le noyau indazylique prend naissance. Les acétals o-azobenzoïques et o-hydrazobenzoïques fournissent à cet égard un exemple encore plus frappant.

La transformation en indazol s'effectue à une température assez basse et sous l'influence d'agents peu énergiques. L'acétal-o hydrazobenzoïque, purifié en solution alcoolique en l'absence de soude, se transforme intégralement au bout de quelques minutes en acétal o-indazylbenzoïque. Si l'on prolonge l'action de la chaleur on obtient une certaine proportion d'aldéhyde-o-indazylbenzoïque

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} CH \\ | \\ Az \end{array} \right\rangle AzC^6H^4CHO$$

qui cristallise en longues aiguilles fusibles à 94°-95° C.

L'aldéhyde p-azobenzoïque s'obtient facilement en chauffant l'acétal correspondant avec l'acide sulfurique dilué à 10 %. Avec l'isomère ortho on obtient un mélange de deux substances qui sont l'acide indazyl-o-benzoïque qui est identique avec celui obtenu à partir de l'alcool o-nitrobenzylique.

— Action de l'acide cyanhydrique sur l'aldéhydate d'ammoniaque et les combinaisons analogues. Note de M. Marcel Delépine.

Si l'on compare la réaction de l'acide cyanhydrique sur les amines avec celle qui se passe avec les

aldéhydes, les hydrazones et les oximes on obtient un parallélisme complet que l'on peut mettre en évidence par les équations suivantes :

$$CH^3CH = AzH \longrightarrow CH^3CH(CAz)AzH^2$$
$$CH^3CH = AzR \longrightarrow CH^3CH(CAz)AzHR$$
$$CH^3CH = O \longrightarrow CH^3CH(CAz)OH$$
$$CH^3CH = AzOH \longrightarrow CH^3CH(CAz)AzHOH$$

— Nouvelle réaction de l'hydroxylamine. Note de M. SIMON.

Cette réaction est la suivante, lorsqu'on ajoute à une solution diluée d'un sel d'hydroxylamine quelques gouttes d'une solution très étendue de nitroprussiate de sodium et un léger excès d'alcali-(soude ou potasse), puisqu'on porte peu à peu à l'ébullition, la liqueur, d'abord jaune change de teinte en se fonçant. La coloration passe au rouge orangé et se fixe finalement à une très belle teinte rouge cerise que la dilution amène au rose franc. Tous les sels d'hydroxylamine la donnent, par contre les oximes ne donnent rien de semblable.

— Nouvelle méthode de préparation des aldéhydes. Note de M. BOUVEAULT.

Cette méthode consiste à faire réagir les composés organomagnésiens sur les amido disubstitués et la combinaison complexe obtenue traitée par l'eau donne naissance à un aldéhyde

$$H - \underset{R''}{\overset{|}{C}} \begin{cases} Az \begin{cases} R \\ R' \end{cases} \\ O - Mg - X \end{cases} + H^2O = R'' - CHO + AzH \begin{cases} R \\ R' \end{cases} + Mg \begin{cases} OH \\ X \end{cases}$$

Ainsi avec la formylpipéridine le chlorure d'isobutyle-magnésium a donné de l'aldéhyde isovalérique.

— Sur la migration phénylique. Note de M. Marc TIFFENEAU.

D'après cette note lorsque dans un composé phénylé les groupes voisins de la fonction haloïdrine sont autres que des phényles, il n'y pas migration, de sorte que dans la formation de la phénylacétone en partant soit de l'iodhydrine du méthoéthénylphène et de l'azotate d'argent soit de la monochloracétone et du bromure phénylmagnésien, la migration moléculaire est due à ce que le groupe C^6H^5 est voisin de la fonction haloïdrine. Si l'on compare ce genre de migration à celle qui se produit dans la transformation des oxydes d'éthylène en aldéhydes ou cétones par migration d'un hydrogène on constate que le phényle est plus mobile que l'hydrogène et celui-ci à son tour plus mobile que les radicaux alkylés.

— Sur les éthers isopyromuciques. Note de M. G. CHAVANNE.

Les éthers méthylique et éthylique de l'acide isopyromucique ne peuvent s'obtenir par aucune méthode habituelle. On peut les isoler par l'emploi des sulfates diméthylique et diéthylique.

— Sur les hydrates d'alcool éthylique. Note de M. E. VARENNE et L. GODEFROY.

On connait depuis longtemps l'hydrate d'alcool à 3 molécules d'eau $C^2H^6O + 3H^2O$, l'existence d'un certain nombre d'hydrates nouveaux à été mise en évidence au moyen d'un appareil spécial le *chronostiliscope*, qui n'est autre chose qu'un capillo-viscosimètre à pression constante. Ces nouveaux hydrates sont les suivants :

$$C^2H^5OH + 6H^2O\ ;\ C^6H^5OH + 2H^2O \text{ et } 3(C^2H^5OH) + 2H^2O \text{ et enfin } C^2H^5OH + 22H^2O.$$

— Production et distribution de quelques substances organiques chez le Mandarinier. Note de MM. Eug. CHARABOT et G. LALOUE.

— Sur les caractères chimiques des vins provenant de vignes atteintes par le mildew. Note de M. Emile MANCEAU.

Ces vins se distinguent d'un vin normal qui leur soit comparable par un ensemble de caractères dont le plus important, de beaucoup, est la proportion exagérée de matières albuminoïdes.

— Sur la détermination de la forme primitive des cristaux. Note de M. Fred. WALLERANT.

— Révision des Nematodes libres, marins, de la région de Cette. Note de M. Etienne de ROUVILLE.

— Sporozoaire parasite des moules et autres Lamellibranches comestibles. Note de M, Louis LÉGER.

— De la *filosité* des pommes de terre. Note de M. DELACROIX.

La filosité est la tendance qu'ont les turbercules de pommes de terre à développer des bourgeons qui s'allongent considérablement et restent grêles. Ce phénomène est dû à l'état de déchéance et d'infériorité vitale dont peuvent être atteintes nombre de variétés de pommes de terre.

— Sur le système permien dans les Pyrénées françaises et espagnoles. Note de M. J. CARALP.

— Observations relatives à la tectonique de la haute vallée de la Jolomita (Roumanie). Note de M. J. BERGERON.

Séance du 14 décembre. — Caractères principaux des spectres de lignes et de bandes. Considérations sur les origines de ces deux spectres. Note de M. DESLANDRES.

Les spectres de lignes et les spectres de bandes présentent des différences profondes. La cause de ces différences est difficile à discerner car elle est liée à la nature intime de la matière qui nous est inconnue. On a admis que les spectres de lignes sont dus aux corps simples, aux atomes proprement dits, et les spectres de bandes aux corps composés à de véritables molécules. Dans le cas des corps simples qui donnent à la fois les deux spectres, les bandes sont attribuées à une modification allotro-

pique des corps analogue à l'ozone. Or à la suite de la théorie des Electrons de Lorentz on a été amené à considérer les atomes chimiques comme formés par l'agglomération d'électrons positifs et négatifs, ces derniers étant les plus mobiles. Dans cet ordre d'idées le spectre de lignes a été attribué assez logiquement aux mouvements de l'électron négatif autour de l'ion positif quant aux spectres de bandes ils seraient dûs au mouvement de l'ion positif, car la masse relativement beaucoup plus grande de l'ion positif explique bien l'insensibilité du spectre au champ magnétique. Cette opinion est inadmissible car l'ion positif et l'ion négatif qui tournent ensemble ont nécessairement le même spectre. En conséquence il est plus sage d'admettre que les bandes sont dues non au mouvement du centre de l'atome, mais au mouvement intérieur de cet atome ou à d'autres variations périodiques, mais intérieures.

— Etudes spectroscopiques du sang faites au Mont-Blanc, par M. le docteur Hénocque. Note de M. Janssen.

— Découvertes de strobiles de Sequoia et de pin dans le Portlandien des environs de Boulogne-sur-Mer. Note de MM. Zeiller et Fliche.

Jusqu'à présent le genre *sequoia* n'avait pas été constaté d'une façon certaine dans l'infracrétacé, on avait bien présumé sa présence dans le Wealdien mais sur des données qui étaient loin de commander la conviction. Quant à la découverte d'un strobile de pin dans le Portlandien elle présente un grand intérêt car jusqu'à présent l'existence du genre Pinus dans le jurassique était quelque peu douteuse. Du reste, le strobile qui a été trouvé doit être rapporté aux groupes les plus évolués du genre dans la nature actuelle, les *Tœda* et les *Pinaster*.

— Sur la suppression de l'hystérésis magnétique par un champ magnétique oscillant. Note de M. P. Duhem.

— Préparation directe du cyclohexanol et de la cyclohexanone à partir du phénol. Note de MM. Paul Sabatier et Sanderens.

La méthode d'hydrogénation par le nickel réduit permet de fixer 6 at. d'hydrogène sur le benzène et ses homologues. En l'appliquant au phénol on obtient un mélange de cyclohexanol et de cyclohexanone. Le premier est identique au cyclohexanol de Bœyer et Markownikoff et bout à 161° (corr.) l'hexanone est identique à la cyclohexanone que Bœyer a préparé au moyen de l'acide pimélique et Markownikoff avec le dérivé nitré de l'hexanaphtène du Caucase.

— M. Moissan est désigné pour faire partie de la Commission du contrôle de la circulation monétaire au ministère des Finances.

— L'Académie propose pour une place d'astronome titulaire vacante à l'Observatoire, en première ligne M. Bossert et en seconde ligne M. Renan.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la correspondance :

1° Un ouvrage de M. A. Berget intitulé : « Physique du globe, météorologie ;

2° Un ouvrage de M. Gibbs traduit par M. G. Roy intitulé : « Diagrammes et surfaces thermodynamiques. »

— Sur les équations aux dérivées partielles linéaires du second ordre. Note de M. Hadamard.

— Sur une généralisation de la théorie des fractions continues algébriques. Note de M. Goursat.

— Sur l'équation différentielle de Riccati du second ordre. Note de M. Wallenberg.

— Procédé simple permettant d'obtenir sur la paroi d'un cylindre qui tourne, de grandes pressions avec de faibles efforts. Note de M. Albert Hérisson.

— Moteur à combustion par compression. Note de M Cannevel.

— Sur une méthode nouvelle de mesure d'épaisseurs et des indices. Note de MM. J. Macé de Lepinay et H. Buisson.

— Sur l'ionisation par le phosphore. Note de M. Eugène Bloch.

Les mesures tout-à-fait indépendantes des mobilités, des coefficients de recombinaison et du rapport $\varepsilon = \frac{\alpha}{4\pi(k_1 + k_2)}$ pour les ions du phosphore conduisent à un ensemble de résultats parfaitement cohérents et qui constituent par leur accord la meilleure démonstration d'une véritable ionisation.

— Etude d'une résistance de contact. Note de M. A. Blanc.

En somme, une résistance de contact a une nature très différente de celle d'une résistance métallique : elle est une fonction *réversible* de l'intensité toutes les fois qu'elle n'est pas en train de varier par l'effet du passage du courant. Elle éprouve, en outre, une diminution *irréversible* toutes les fois qu'elle est traversée par un courant suffisant pendant un temps appréciable et ce dernier phénomène dépend du sens du courant.

— Sur les efforts développés dans le choc d'éprouvettes entaillées. Note de M. A, Pérot.

— La sensation lumineuse en fonction du temps pour les lumières colorées. Discussion des résultats. Note de MM. A. Broca et D. Sulzer.

Il résulte de cette note que : 1° le bleu produit à égalité d'éclat une fatigue très supérieure au blanc ; 2° le rouge produit une fatigue à peu près égale à celle du blanc de même éclat ; 3° la région moyenne du spectre (vert de Nagel) produit une fatigue beaucoup plus faible que celle du blanc de même éclat. On voit même pour cette dernière couleur, avec un éclat égal à celui du papier blanc éclairé par 25 lux (Sulzer), l'ondulation de fatigue disparaîtra complètement, alors que l'acuité visuelle donnée à l'œil est déjà très bonne. Enfin en se plaçant au point de vue pratique on peut tirer la conclusion suivante : les sources modernes à haute température comme l'arc électrique ou les lampes à incandescence très poussées, sont nuisibles, à l'œil, au lieu que les manchons à incandescence dont l'émission est surtout dans le vert, sont au contraire très favorables au point de vue de l'hygiène oculaire. On devrait toujours imprimer sur du papier teinté de rose ou de jaune.

— Emission de rayons *n* (rayons de Blondot), par l'organisme humain spécialement par les muscles et par les nerfs. Note de M. A. Charpentier.

Le corps humain émet des rayons n et ce sont surtout les muscles et les nerfs et en général les tissus dont le fonctionnement est le plus intense qui les émettent en plus grande quantité.

— Action du mélange oxygène et acide chlorhydrique sur quelques métaux. Note de M. Camille Matignon.

Le mélange oxygène et acide chlorhydrique attaque l'or, le platine, le tellure à des températures bien inférieures à la température d'oxydation du gaz chlorhydrique par l'oxygène. De nouvelles expériences ont permis de généraliser cette réaction, tous les métaux de la mine du platine sont chlorurés par ce mélange qui constitue un agent chlorurant d'une grande généralité.

— Sur la constitution et la propriété des aciers au silicium. Note de M. Léon Guillet.

L'étude de la constitution et des propriétés mécaniques des aciers au silicium montrent que :

1° Seuls les aciers contenant moins de 5 % de silicium peuvent être utilisés :

2° Ces aciers offrent une plus grande résistance au choc après trempe qu'avant; cette résistance est relativement élevée pour les aciers à haute teneure en carbone ;

3° Certaines anomalies existent entre la constitution déjà établie et qui a dû retrouver des ferrosiliciums industriels et des aciers au silicium, notamment en ce qui est de l'existence du composé Fe^2Si ;

4° Il semble exister deux solutions du silicium dans le fer, l'une serait probablement la solution Fe-Si ; l'autre, la solution Fe — Fe^2Si.

— Nouvelle méthode de détermination des points critiques des fers et aciers. Note de M. O. Boudouard.

— Sur les fers meteóriques. Note de MM. F. Osmond et G. Cartaud.

Les fers météoriques représentent, par suite de la lenteur extrême du refroidissement, l'état d'équilibre normal des alliages de fer et de nickel. Tous nos alliages terrestres sont métastables.

— Sur la préparation du sesquiséléniure d'iridium. Note de MM. Chabrié et Bouchonnet.

Le sesquiséléniure d'iridium doit se préparer par voie humide en faisant passer un courant d'hydrogène sélénié dans une solution d'un sel d'iridium. C'est une poudre noire amorphe, inattaquable par l'acide nitrique, et qui est incomplètement décomposé par un mélange d'azotate, de chlorate et de carbonate de potassium.

— Sur les acétates alcalino-terreux. Note de M Albert Colson.

Pour obtenir des acétates calciques et magnésiens exempts d'eau, destinés à la préparation d'acétochlorure, on a cherché à préparer des acétates anhydres en dissolvant de la chaux et de la magnésie dans de l'acide acétique contenant une quantité suffisante d'anhydride. L'attaque de la magnésie a fourni l'acétate $Mg(C^2H^3O^2)^2 + 1,5\ C^2H^4O^2$, identique au sel obtenu au moyen de magnésium métallique et de l'acide acétique glacial. Avec la chaux l'attaque est lente et l'on obtient un sel dont la composition est représentée par $Ca(C^2H^3O^2)^2 + C^2H^4O^2$ quelle que soit la nature de la chaux.

Les acétates ne donnent dans aucun cas d'acétochlorures par l'action du chlore.

— Action des acides bromosuccinique et bibromosuccinique sur les bases pyridiques et quinoléiques. Note de M. Louis Dubreuil.

L'action des bases pyridiques et quinoléiques sur les dérivés bromés de l'acide succinique varie avec la nature de la base et celle du solvant : elle conduit suivant les cas aux acides malique, fumarique, bromofumarique, bromomaléique et acétylènedicarbonique.

— Sur un nouveau phénol triodé. Note de M. Brenans.

L'orthonitraniline diiodée 1-4-6-2 est transformée par l'iodure de potassium en dérivé triiodé du nitrobenzène au moyen de sulfate diazoïque. Ce triiodonitrobenzène réduit donne l'aniline triiodée 1-3-5-6 dont le diazo chauffé en présence de l'eau a fourni le phénol triiodé 1-3-5-6.

— Stéréoisomérie dans les éthers camphocarboniques substitués et l'acide méthylhomocamphocarbonique. Acide éthylcamphocarbonique. Note de M. Minguin.

Quand on méthyle le camphocarbonate de méthyle on obtient un composé (α) fondant à 85° et ayant un pouvoir rotatoire dans l'alcool $\alpha_D = 117°25$ et un composé β bouillant à 135-140° sous une pression de 13 millimètres ; pouvoir rotatoire $\alpha_D = + 75°$. On obtient d'une manière analogue deux éthylcamphocarbonates de méthyle stéréoisomères. Quand on soumet le camphre cyano-méthylé à l'action de la potasse alcoolique on obtient encore deux acides méthylhomocamphoriques stéréoisomères, l'un fond à 178-180° son pouvoir rotatoire dans l'alcool est $\alpha_D = + 26°,31$, l'autre fond à 143° et son pouvoir rotatoire dans l'alcool est $\alpha_D = + 38°,12$.

En cherchant à préparer l'acide éthylhomocamphocarbonique β en saponifiant à 220° l'éther éthylcamphocarbonate de méthyle, ou obtient l'acide éthylcamphocarbonique

$$C^8H^{14}\begin{cases} C \begin{cases} C^2H^5 \\ COOH \end{cases} \\ | \\ CO \end{cases}$$

— Iodures de mercurammonium des amines primaires et des amines tertiaires. Note de M. Maurice François.

Les iodures de mercurammonium dérivés des amines primaires forment une série parallèle à celle des dérivés de l'ammoniaque dans laquelle toutefois, l'hydrogène de l'ammonium est remplacé tant par des radicaux organiques que par du mercure. Traités par de la soude caustique les composés des amines primaires de la forme $(RAzH^2)^n(HgI^2)^n$ donne des nouveaux composés azotés insolubles plus riches en mercure. Les bases tertiaires ou fonctionnant comme telles donnent facilement comme les primaires des composés de la forme $(R^3Az)^n(HgI^2)^n$, mais la manière dont se comporte la soude vis-à-vis de ces dérivés est toute différente. A froid cet alcali ne les décompose pas, à chaud elle les détruit avec production d'oxyiodure de mercure et mise en liberté de la base.

— Sur l'éthérification de l'acide phosphorique par la glycérine. Note de M. P. Carré.

— L'acide phosphorique peut former avec la glycérine trois éthers à l'air libre et dans le vide ;

1° un monoéther, l'acide phosphoglycérique ordinaire, monoacide à l'hélianthine et diacide à la phtaléine ; 2° un diéther monoacide à l'hélianthine et à la phtaléine ; 3° un triéther neutre aux indicateurs colorés. La limite d'éthérification est d'autant plus reculée que la température est plus élevée et surtout que la pression est plus basse, cette limite peut devenir très-voisine de 100 pour 100 sous la pression très faible obtenue avec la trompe à mercure.

— L'origine réelle des perles fines. Notes de M. Louis Boutan.

— La perle fine qui semble naître dans l'intérieur des tissus de l'acéphale est cependant une production de l'épithélium externe du manteau au même titre que la coquille et les perles dites de nacre.

— Sur les facteurs élémentaires de l'hérédité. Note de M. Georges Coutagne.

— Sur la géologie et l'hydrologie du Caucase occidental. Note de MM. Yermoloff et Martel.

— La prétendue fermentation alcoolique des tissus animaux. Note de M. F. Batelli.

Il résulte de cette note que toutes les fois que la fermentation alcoolique du sucre *in vitro* a eu lieu au moyen d'extraits d'organes animaux supérieurs, on a rencontré des microorganismes dans le liquide c'est à eux et non à une enzyme ou un nucléoprotéide d'origine animale qu'elle est due.

— Contribution à l'étude de l'amylocoagulase. Note de M. Boidin.

— Corrélations fonctionnelles entre la glande à venin et l'ovaire chez le crapaud commun. Note de M. Phisalix.

— Les conditions spéciales de la circulation dans les glandes en activité. Note de MM. Moussu et Tissot.

— M. A. Grandidier présente à l'Académie au nom de l'auteur M. Jules de Schokalski, le premier fascicule du premier grand Atlas de Géographie paru en Russie.

— M. D. Lechaplain adresse une note relative « à la direction des aérostats. »

— M. Cardin adresse une note « sur la fonction des alcoolates cupro-alcalins. »

Séance du 21 décembre. — M. Albert Gaudry, président, prononce avant la lecture du palmarès le discours habituel dans lequel il rappelle les principaux travaux scientifiques de l'année surtout ceux relatifs à la paléontologie et esquisse en quelques mots la biographie des membres de l'Institut décédés dans l'année. « Je sors du monde des fossiles et je rentre dans l'époque actuelle », dit-il, cela a dû rajeunir beaucoup de ses confrères.

Géométrie : *Prix Francœur.* — M. Emile Lemoine.
Prix Poncelet. — M. Hilbert, professeur à l'Université de Gœttingue.

Mécanique : *Prix extraordinaire de six mille francs.* — Partagé entre MM. Maugas, Jehenne, Gaillard et Germain.
Prix Montyon. — M. Bodin, professeur à l'Ecole centrale des Arts et Manufactures.
Prix Plumey. — M. Marchis, professeur-adjoint à l'Université de Bordeaux.
Prix Fourneyron. — Non décerné.

Astronomie : *Prix Guzman.* — Non décerné.
Prix Lalande. — M. Campbell de l'Observatoire Lick (Californie).
Prix Valz. — M. Borrelly astronome de l'Observatoire de Marseille.
Prix Pontécoulant. — M. Andoyer.

Physique : *Prix Hébert.* — M. Goldstein, astronome-physicien à l'Observatoire de Berlin.
Prix Hughes. — M. Pierre Picard. (M. Moissan faisait partie de la commission destinée à juger les candidats. Qu'est-ce qu'il a bien pu comprendre aux travaux de haute physique qui ont été présentés ? Lui qui ignore que la fonte au lieu de dilater se contracte quand on la refroidit. C'est le cas de dire là où il fallait un calculateur, on prit un danseur).
Prix Gaston Planté. — M. Hospitalier.

Statistique : *Prix Montyon.* — Non décerné. — Mentions honorables à MM. Loncq, de Montessus de Ballore et Razous.

Chimie : *Prix Jecker.* — M. L. Bouveault.
Prix Lacaze. — M. Güntz.

Minéralogie et géologie : *Prix Delesse.* — M. Emmanuel de Margerie.

Géographie Physique : *Prix Day.* — L. P. Colin, fondateur et directeur de l'Observatoire de Tananarive.

Botanique : *Grand prix des Sciences physiques.* — Non décerné.
Prix Bordin. — Non décerné.
Prix Desmazières. — Non décerné.
Prix Montagne. — M. Maire.
Prix Thoré. — M. de Istvanffi, directeur de l'Institut ampélographique royal hongrois.

Economie rurale : *Prix Bigot de Morogues.* — M. Eugène Risler, ancien directeur de l'Institut agronomique.

Anatomie et Zoologie : *Prix Savigny.* — M. Fourtau, Ingénieur civil au Caire ; mention très honorable, M. Krempf.
Prix Da Gama Machado. — Mme la Comtesse Maria von Linden.

Médecine et Chirurgie : *Prix Montyon.* — MM. Dominici-Camus et Robert Lœwy.
Mentions. — MM. Nicolle et Remlinger, Nobecourt, Merkley et Sevin, Ch. Monod, et J. Vanverts.
Citations. — MM. Lagreffe, Laval et Malherbe, Ségal.
Prix Barbier. — MM. Anthony et Glover.
Prix Bréant. — MM. E. Chambon et A. Borrel.
Prix Godard. — MM. Hallé et Motz.
Mention honorable. — M. Hillairet.

Prix Lallemand. — M[lle] Joteyko, et MM. Garnier et Cololian.
Prix du Baron Larrey. — M. Paul Godin.
Mentions. — MM. Lemoine et Regnault.
Prix Bellion. — M. Battesti.
Mention très honorable. — M. Glatard.
Prix Mège. — M. Monprofit.
Prix Chaussier. — M. Alfred Fournier.
PHYSIOLOGIE : *Prix Montyon.* — MM. Arthus et V. Henri.
Mention, — M. Bounhiol.
Prix Philipeaux. — M. Daniel.
Prix La Caze. — M. Ch. Richet.
Prix Pourat. — M. Denoyès ; mentions honorables : MM. Regnier et Bruhat.
HISTOIRE DES SCIENCES : *Prix Binoux.* — M. Zeuthen, correspondant de l'Institut, professeur à l'Université de Copenhague.
PRIX GÉNÉRAUX : *Médaille Lavoisier.* — M. Carl Groebe, professeur de Chimie à l'Université de Genève. C'est M. Moissan qui, on se le rappelle, a été chargé de remettre au célèbre professeur Genevois la Médaille Lavoisier à l'occasion de son jubilé scientifique et, malgré cela, M. Moissan, candidat au prix Nobel ne l'a pas eu.
Médaille Berthelot. — MM. Grœbe, Bouveault, Guntz, Chavanne, Henri, Arthus, Capelle. Chose bizarre, M. Marquis qui a partagé le prix Cahours avec M. Chavanne n'a pas eu de médaille Berthelot et on l'a attribuée à M. Capelle qui a eu le prix Montyon pour un ouvrage que tout le monde aurait pu écrire et intitulé « sur l'éclairage et le chauffage par l'acétylène ».
Prix Montyon (Arts insolubres). — M. Eugène Capelle pour l'ouvrage a indiqué ci-dessus.
Prix Wilde. — M. Collet.
Prix Tchihatchef. — M. Sven Hedin.
Prix Cuvier. — M. Eugène Simon.
Prix Parkin. — MM. Lacroix et Giraud.
Prix Petit d'Ormoy (Sciences mathématiques). — M. J. Hadamard.
Prix Petit d'Ormoy (Sciences naturelles). — M. Bernard Renault.
Prix Boileau. — M. Marius-Georges Grandjean
Prix Estrade Delcros. — M. Léon Teisserenc de Bort.
Prix Cahours. — MM. Marquis et Chavanne.
Prix Saintour. — MM. Marcel Brillouin.
Prix Tiemont. — M. Charles Frémont.
Prix Gegner. — M. Jean-Henri Fabre.
Prix Lannelongue. — M[me] V[e] Nepveu.
Prix De Laplace. — M. Rémy.
Prix Félix Rivot. — MM. Rémy, Breynaert, Gillier, Bouteloup.

Séance du 28 décembre. — M. TROOST est nommé vice-président pour l'année 1904.
— MM. BORNET et Maurice LÉVY sont réélus membre de la Commission administrative pour l'année 1904.
— Recherches sur la densité du chlore. Note de MM. MOISSAN et BINET DU JASSONEIX.
La densité du chlore à 0° a été trouvée égale à 2,490.
— Sur de nouvelles synthèses effectuées au moyen des molécules renfermant le groupe méthylène associé à un ou deux radicaux négatifs. Action de l'épichlorhydrine sur l'acétylacétone sodée. Note de MM. HALLER et BLANC.
Par l'action à chaud de l'épichlorhydrine sur l'acétylacétone sodée on obtient un alcool représenté par la formule $C^6H^{10}O^2$ ayant une densité $D_{14}^{4} = 0{,}988$; $N_D = 1{,}447$ à 14° et une réfraction moléculaire 30,4. C'est un corps très sensible à l'action des alcalis ; l'ammoniaque se combine peu à peu à lui en donnant un corps incristallisable ; l'action de l'isocyanate de phényle ne conduit pas non plus à un corps cristallisé et bien défini. Cependant on a pu préparer une petite quantité d'éther acétique bouillant à 190-195°. Ce corps est peu stable, il s'isomérise spontanément en une cétone bouillant à 70-75° sous 15 millimètres dont la semi carbazide fond à 116°.
— Potasse soluble dans l'eau du sol et son utilisation par les plantes. Note de M. SCHLŒSING, fils.
L'expérience démontre que les plantes prennent les trois quarts de leur potasse soluble au sol sur lesquelles elles végètent.
— Sur le premier volume du Catalogue photographique du Ciel publié par M. A. DONNER, directeur de l'Observatoire d'Helsingfors. Note de M. LŒWY.
— M. ZEILLER présente en son nom ainsi qu'au nom de M. Michel LÉVY le volume et texte de la Flore fossile des gîtes de charbon du Tonkin.
— Note de M. Alfred PICARD.
Accompagnant la présentation du Recueil des plans de son rapport sur l'Exposition universelle de 1900.
— Sur les mains scapulaires et pelviennes chez les poissons chondroptérygiens. Note de M. Armand SABATIER.
Sur la limite du Jurassique et du Crétacé dans la région orientale des Pyrénées et sur l'existence de deux époques distinctes de formation des calcaires à couzeranite. Note de MM. Ch. DÉPERET et O. MENGEL.
— De l'influence de la surimmersion sur la vitesse. Note de M. J.-A. NORMAND.
— M. JANSSEN fait hommage à l'Académie d'un volume qu'il vient de publier sous le titre : « Lectures Académiques. Discours. »
— M. Paul AUDOLLENT soumet à l'Académie au sujet de la communication de M. Aug. Charpentier

une réclamation de priorité relative à « l'émission de radiations par la généralité des corps de la nature. »

— M. Henri Rovel adresse plusieurs communications relatives à la navigation aérienne.

— M. Paul Radiot demande l'ouverture de deux plis cachetés renfermant des notes sur la direction des ballons.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la correspondance :

1° Un ouvrage de M. Mathias « sur le point critique des corps purs » ;

2° Un ouvrage de M. Lacroix intitulé : « Matériaux pour la Minéralogie de Madagascar.

— M. le Ministre de l'Instruction publique transmet une lettre relative à un tremblement de terre en Bulgarie le 27 novembre dernier.

— Sur les propriétés des fonctions Note de M. H. Lebesgue.

— Sur les équations linéaires aux différentielles partielles. Note de M. J. Le Roux.

— Convergence des radicaux superposés périodiques. Note de M. Paul Wiernsberger.

— Sur un nouveau système de train routier dit à propulsion continue. Note de M Ch. Renard.

— Nouveaux dispositifs électromécaniques d'embrayage et de changement de vitesse progressifs. Note de M. Paul Gasnier.

— Sur l'extension de la formule de Clapeyron à tous les états indifférents. Note de M. L. Ariès.

— Sur l'intensité lumineuse des étoiles et leur comparaison avec le soleil. Note de M. Charles Fabry.

Les mesures ont été faites sur l'étoile Véga au voisinage du Zénith. L'éclairement de cet astre a été trouvé au niveau de la mer égal à celui que produit une bougie décimale à 780 mètres de distance ou ce qui revient au même cet éclairement est $1,7 \times 10^{-6}$. Comparant ces résultats à celui indiqué pour le soleil on trouve que la lumière que nous recevons du soleil est 60 milliards de fois plus intense celle de Véga.

— Sur la différence de température des corps en contact. Note de M E. Rogovski.

— Sur les décharges glissantes. Note de M. J. de Kowalski.

— Diffusiomètre. Note de M. Thovert.

— Sur une nouvelle méthode de préparation de quelques fluorures anhydres et cristallisés. Note de M. Defacqz

Cette méthode consiste à faire réagir le fluorure de manganèse facile à préparer sur les composés halogénés des métaux dont on veut obtenir le fluorure. C'est ainsi qu'a été préparé le fluorure de calcium en fondant du fluorure de manganèse avec un grand excès de chlorure de calcium.

— L'osmose électrique dans l'ammoniaque liquide. Note de M. Marcel Ascoli.

— Sur la dissociation des carbonates alcalins. Note de M. Lebeau.

Dans le vide tous les carbonates alcalins sont dissociables au-dessous de 800°. (Les expériences décrites dans cette note ne nous paraissent pas très concluantes car il y a eu attaque de la couverte du tube de porcelaine dans lequel l'opération a été faite).

— Sur les α-aminonitriles. Note de M. Marcel Delépine.

Les α-aminonitriles peuvent être considérées comme des amines α-cyanées ; ainsi, l'α-aminopropionitrile $CH^3 - CH(AzH^2) - CAz$ peut aussi bien s'écrire α-cyanoéthylamine $CH^3 - CH(CAz) - AzH^2$. L'introduction du groupe CAz au voisinage de l'amidogène, amène une diminution de la basicité. Ces aminonitriles sont monobasiques au méthylorange indifférents à la phtaléine et presque indifférents au tournesol. Ce sont des bases moyennes de force très inférieure à celle des alcalis et des amines grasses, mais supérieure à celle des amines aromatiques ou quinoléiques.

L'α-aminopropionitrile par sa fonction amine donne facilement l'acétyl et la benzoylamine propionitrile respectivement fusible à 102° et 108°. Par cette même fonction, l'un et l'autre aminonitriles donnent avec les éthers isocyaniques des urées cyanées qui ne sont autres que des nitriles d'acides hydantoïques. Enfin, l'α-aminopropionitrile $CH^3 - CH(AzH^2) - CAz$ étant asymétrique a pu être dédoublé au moyen de l'acide *d*-tartrique.

— Combinaison du saccharose avec quelques sels métalliques. Note de M. D. Gauthier.

L'auteur indique qu'il a obtenu avec le saccharose et les sels halogènes du lithium, du baryum et du calcium des combinaisons bien cristallisées.

— Sur la transformation des α-glycols primaires en aldéhydes correspondants. Note de M. Tiffeneau.

La transformation des α-glycols primaires en aldéhydes sous l'action de l'acide sulfurique constitue une réaction toute spéciale due à la formation intermédiaire d'un alcool vinylique ; elle se distingue aussi très nettement de toutes les réactions où il y a au contraire formation intermédiaire d'un oxyde d'éthylène, formation qu'on réalise soit par l'élimination de l'hydracide chez les haloïdrines dérivées de ces α-glycols, soit encore par l'élimination de l'eau chez ces α-glycols lorsque le nombre des substitutions carbonées rend impossible la formation d'alcool vinylique, ce qui est le cas des pinacones.

— Sur les éthers nitriques des acides alcools. Note de M. H. Duval.

1° *Nitrate d'acide acéto-oxyacétique.* Huile ambrée soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, peu soluble dans le benzène, insoluble dans l'éther de pétrole ;

2° *Nitrate d'acide lactique.* Huile présentant les mêmes caractères de solubilité que la précédente ;

3° *Nitrate d'acide α-oxybutyrique.* Cristaux fusibles à 45° ;

4° *Nitroglycolate de méthyle.* Liquide distillant à 162° sous la pression ordinaire et à 82°,5 sous 28 millimètres de pression.

— Action de l'acide carbonique sur les solutions aqueuses d'aniline en présence des nitrites. Note de M. Louis Meunier.

L'acide carbonique en agissant sur une solution aqueuse d'aniline en présence de nitrite de sodium donne du diazoamidobenzène par suite d'une double décomposition entre le carbonate d'aniline et le nitrite de soude et par perte d'eau. Avec le nitrite d'argent il se produit aussi du diazoamidobenzène mais ce diazoamido se transforme immédiatement en sel d'argent insoluble au contact du carbonate d'argent.

— Sur la rétrogradation de l'emploi d'amidon. Note de M. Maquenne.

— Préparation d'alcools hydro-aromatiques. Note de M. Léon Brunel.

Le cyclohexanol peut s'obtenir par la méthode d'hydrogénation de MM. Sabatier et Sanderens au moyen du phénol. Son phényluréthane fond à 89°. Traité par le chlorure de zinc il donne du cyclohexène.

L'hexahydrothymol a été obtenu de la même manière. Ce corps bout à 214° sous la pression ordinaire : Enfin l'hexahydrocarvacrol bout 218°-219°.

— Sur l'oxydation du gayacol par la laccase. Note de M. Gabriel Bertrand.

— La laccase en agissant sur le gayacol le transforme en tétragayacohydroquinone. Ainsi ce ferment est donc susceptible de provoquer soit uniquement l'oxydation, soit à la fois l'oxydation et la condensation des corps sur lesquels il exerce son activité.

— Sur le développement des plantes grasses annuelles, étude des bases minérales. Note de M. G. André.

— Sur une culture de sarrazin en présence d'un mélange d'algues et de bactéries. Note de MM. Bouilhac et Giustieniani.

Le *Nostoc punctiforme*, et l'*Anabœna* recouverts de bactéries, en végétant sur le sol entièrement dépourvu de matières organiques, l'enrichissent en azote. Elles montrent encore qu'une plante, telle que le sarrazin, peut prospérer grâce à ces micro-organismes et prendre un développement normal.

— Sur l'évolution subie par les Poissons du genre *atherina* dans les eaux douces et saumâtres du midi de la France. Note de M. Louis Roule.

— Nouveaux faits sur les rayons *n* d'origine physiologique ; localisations nerveuses. Note de M. Aug. Charpentier.

Tout centre nerveux qui fonctionne ajoute à son émission de repos de nouveaux rayons *n* en proportion de son degré d'activité. L'attention, l'effort mental, donnent lieu à une émission de rayons agissan sur la phosphorescence.

— Détermination du minimum perceptible et de la durée de la perception lumineuse chez la personnet dont la vue est affaiblie. Note de M. S. Durand.

— Le mal de montagne. Note de M. Kronecker.

Les effets du mal de montagne sont dus à l'action mécanique de la pression atmosphérique diminuée

— Sur les modifications que subit la respiration par suite de l'ascension et de l'acclimatement à l'altitude du Mont-Blanc. Note de M J. Vallot.

— Sur une relation entre le travail et le travail dit *statique,* énergétiquement équivalents à l'ergographe. Note de M. Charles Henri et de Mlle Joteyko.

— Recherches sur le rôle de la glande interstitielle du testicule. Hypertrophie compensatrice expérimentale. Note de MM. Pancel et P. Bouin.

— Sur les croisements entre taxies différentes. Note de M. G. Coutagne.

— Sur le phototropisme des artiozoaires supérieurs. Note de M. G. Bohn.

— Action de l'anéthol sur l'organisme. Note de MM. E. Varenne, J. Roussel et L. Godefroy.

Les essences d'anis (Albi, Alicante, Tours, Russie) ne sont pas toxiques ; l'anéthol n'est pas toxique, et il est même probable que sous différentes formes médicamenteuses il prendra rang dans la thérapeutique.

— De l'action du radium sur les différents tissus. Note de M. J. Danysz.

D'après cette note le radium a une action très énergique sur les tissus et peut même amener la mort comme cela s'est produit avec des souris sur lesquelles on a expérimenté.

— Sur une conséquence de la fécondation croisée. Note de M. Le Clerc du Sablon.

— Sur un hybride de vrai Chasselas par vigne vierge. Note de M. Grille.

— Sur le rôle de l'oxalate de chaux dans la nutrition des végétaux. Note de M. Amar.

— Sur la nielle des feuilles de tabac. Note de M. Bouygues.

Cette maladie aurait une origine bactérienne. M. Beijerinck l'attribue à l'existence d'un *contagium vivum fluidum* à l'intérieur de la plante.

— Sur le glaciaire de la Garonne. Note de M. L. A. Fabre.

— Sur les racines de quelques nappes de charriage des Alpes occidentales. Note de M. Haug.

— Contribution à l'étude des rochers basaltiques de l'Est africain. Note de M. H. Arsandaux.

— Sur les lacs de la haute Engadine. Note de M. André Delebecque.

Les lacs que l'on rencontre dans le passage de la Maloja en descendant le cours de l'Inn sont au nombre de quatre. Trois d'entre eux sont situés sensiblement au même niveau 1800, 1794 mètres, et leurs profondeurs respectives sont 71, 77 et 34 mètres. Ces trois lacs proviennent certainement de la division d'une longue nappe d'eau s'étendant sur une longueur de 12 kilomètres depuis la Maloja jusqu'au barrage de Campfer, division produite par les déjections formées par les torrents voisins qui ont leur comble en certains endroits. Quant à la cavité occupée par cette nappe d'eau elle devait occuper l'excavation produite par des glaciers, et elle ne paraît pas devoir être attribuée à des mouvements tectoniques.

— Sur la relation qui existe entre la proportion de gluten contenu dans les différents blés et la proportion des matières azotées totales. Note de M. E. Fleurent.

La conclusion de cette note est que pour la recherche des blés destinés à donner à la fois satisfaction à la boulangerie et à l'agriculture, le dosage de l'azote total est insuffisant ; il doit être remplacé par le dosage du gluten sur lequel repose la valeur industrielle des produits allant à la mouture.

— M. Fred. Riesz adresse une note ayant pour titre : « Théorème relatif aux corrélations ».

M. Lemoyne adresse une note « sur quelques propriétés des cubiques nodales ».

— M. Marcellin Recoupé adresse une note « relative à des mesures thermométriques aux gelées du printemps.

CORRESPONDANCE

En renouvelant leur abonnement, nos lecteurs, suivant leur habitude, font suivre leur mandat de félicitations sur la manière dont le *Moniteur Scientifique* leur donne pleine satisfaction. D'autres ont saisi cette occasion pour nous écrire leur impression sur la campagne menée dans le *Moniteur Scientifique*. Voici quelques extraits de ces lettres :

11 décembre 1903.

« Monsieur le Docteur G. Quesneville, directeur du *Moniteur Scientifique*,
12, Rue de Buci, 12, Paris.

« Monsieur,

. . . .

« Toutes mes félicitations pour vos très intéressants articles sur Berthelot !!! »

15 décembre 1903.

. . . .

« Félicitations pour la courageuse campagne poursuivie avec persévérance dans le *Moniteur*, contre les charlatans chamarrés de la science officielle. »

26 décembre 1903.

. . . .

« L'éreintement en bonne et due forme du sieur Marcelin Berthelot est une preuve de votre impartialité et de celle de vos collaborateurs, acharnés à la défense du bien d'autrui contre certains accapareurs trop nombreux malheureusement dans les hautes sphères de la science officielle...

« Les lecteurs du *Moniteur* ne peuvent qu'approuver le but que vous vous proposez. »

19 janvier 1904.

« Monsieur le Docteur G. Quesneville, directeur du *Moniteur Scientifique*,
12, Rue de Buci, 12, Paris.

« Monsieur,

« Je profite de ces quelques lignes pour vous adresser mes modestes félicitations pour la belle campagne que le *Moniteur Scientifique* mène en faveur des savants méconnus... et veuillez croire qu'en cette approbation je suis l'interprète d'amis, assidus lecteurs du *Moniteur*.

« Pardonnez-moi la liberté que je prends de vous parler ainsi, mais j'ai personnellement des raisons pour approuver la campagne du *Moniteur*. . . . .

« Voilà pourquoi je me suis permis aujourd'hui de crier bravo ! au *Moniteur*, dans ces courtes lignes. »

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-HUITIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVIIIe — Ire PARTIE

Livraison 747 MARS Année 1904

ÉTUDES SUR LES ENZYMES PROTÉOLYTIQUES DE L'ORGE EN GERMINATION (MALT)

Par M. Fr. Weis

I. — Introduction.

Historique de la question. — Le problème

Lorsqu'on a commencé ce travail (nov. 1898) sur l'invitation du Prof. Kjeldahl, on n'avait que des notions très vagues sur l'existence d'un enzyme protéolytique dans le malt, et cependant on lui avait donné un nom, la peptase.

L'historique des recherches faites sur ces questions est fort complet ; nous en extrairons surtout les méthodes dont Kjeldahl s'est servi, à partir de 1882, au début de ses recherches non publiées.

Kjeldahl a employé, comme source d'enzyme, des extraits frais de parties végétales, par exemple obtenus en faisant digérer pendant 1 heure 1 partie de malt avec 3 ou 4 parties d'eau, il a pourtant dans divers essais fait entrer des extraits de malt vert, de malt séché à l'air, de malt touraillé, de touraillons dans des proportions variées de malt et d'eau ; partout, il a obtenu des résultats positifs, quoique avec les touraillons, l'effet ait été très faible.

Il a fait agir ses extraits sur des solutions de gluten de froment obtenu d'après la méthode de Ritthausen, par un lavage à la main de farine de froment dans un liquide acidulé de 0,2 °/0 acide chlorhydrique, acide acétique, ou acide lactique.

Afin de poursuivre l'action de l'enzyme, il a fini par choisir comme précipitant le sulfate de cuivre ; après avoir précipité, il neutralise avec de l'hydrate de sodium et du sel de Seignette, précipitant ainsi le gluten et non pas ses produits de dédoublement. La solution pour la précipitation comprend 25 grammes de sulfate de cuivre dans un litre d'eau, et celle de soude contient 63 grammes de soude et 173 grammes de sel de Seignette par 500 centimètres cubes, on la dilue au 1/10.

Après précipitation, on décante d'abord le liquide sur le filtre, puis on fait passer sur celui-ci le précipité qu'on lave deux fois, et au dernier lavage, le filtrat se trouble légèrement ; le filtre séché à 100° est pesé puis calciné et on déduit les cendres, composées surtout de cuivre ; une partie du gluten modifié par l'enzyme échappe à la précipitation.

Dans les essais suivants, on employait 10 centimètres cubes d'une solution de gluten à 2 °/0 dans une solution d'acide acétique à 0,4 °/0 et 10 centimètres cubes d'extrait de malt fait de une partie de malt touraillé pour 3 d'eau. — Les essais où l'on détruit d'avance le ferment par la chaleur sont nommées par Kjeldahl, « passifs » par opposition aux autres nommés « actifs ». — Les indications suivantes sont données d'après son journal d'expériences :

Influence de la température. — Une heure d'action, les liquides mélangés à froid :

	Dépôt cuivrique	Transformé		Dépôt cuivrique	Transformé
	milligrammes	milligrammes		milligrammes	milligrammes
18° passif	185	0	50° actif.	71	114
18° actif.	174	11	60° »	88	97
40° »	102	83	60° passif	184	1

Il résulte de la comparaison des essais passifs à 18 et à 60° que la température seule n'exerce aucune action.

	Dépôt cuivrique	Transformé		Dépôt cuivrique	Transformé
	milligrammes	milligrammes		milligrammes	milligrammes
49° actif.	57	114	64°,5 actif	114	57
59° »	78	93	64°,5 passif	171	0

Solution de gluten et extrait de malt, chauffés d'avance à la température d'expérience, une heure d'action.

	Dépôt cuivrique	Transformé		Dépôt cuivrique	Transformé
	milligrammes	milligrammes		milligrammes	milligrammes
44° actif	115	68	65° actif.	162	21
50°,5 »	96	87	70° »	172	11
55° »	101	82	70° passif	183	0
60° »	127	56			

L'optimum se trouve donc entre 50°,5 et 55°.

Influence du temps. — Chauffage d'avance.

	Dépôt cuivrique	Transformé		Dépôt cuivrique	Transformé
	milligrammes	milligrammes		milligrammes	milligrammes
Passif.	177	0	30 minutes.	121	56
5 minutes.	165	12	1 heure	112	65
10 »	153	24	3 heures.	74	103
20 »	133	44	6 »	50	127

Influence de la quantité de ferment.— 1 h. 1/4 d'action.— 10 centimètres cubes de solution de gluten. — Volume total 20 centimètres cubes avec eau

	Dépôt cuivrique	Transformé net
10 centimètres cubes d'extrait de malt. — Passif	168	
Rien	147	
2 centimètres cubes d'extrait de malt.	131	20
4 » » »	122	33
6 » » »	100	60
8 » » »	87	77
10 » » »	62	106

La proportionnalité est donc assez bonne sauf pour la dose de 4 centimètres cubes.

Comparaison avec la pepsine. — 1 gramme pepsine dissoute dans 200 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 3 $^{1}/_{000}$:

	Dépôt cuivrique
10 cc. de solution de pepsine et 10 cc. de gluten passif.	Ne filtre pas
» » » après 1 heure à 40°. . .	54 milligrammes
» » » après 1 heure à 50°. . .	43 »
10 cc. d'extrait de malt et 10 cc. de gluten après 1 heure à 40°. . .	126 »
» » après 1 heure à 50°. . .	84 »
» » passif . . .	175 »
Lavage répété cinq fois	171 »
Sans neutralisation complète	175 »

Ainsi l'action de la pepsine est aussi plus forte à 50° qu'à 40°. Un lavage répété ne produit qu'une diminution peu importante de précipité. Une neutralisation incomplète n'en provoque point.

Ces expériences de Kjeldahl, si elles avaient été publiées, auraient épargné beaucoup de recherches ultérieures, en démontrant l'existence d'un enzyme protéolytique et donnant les grandes lignes de l'étude complète.

Green, en 1887, a montré la présence d'un enzyme protéolytique dans les graisses et les plantules de *Ricinus Communis* et de *Cucumis utilissimus* ; après avoir éliminé par dialyse d'un extrait végétal, les matières diffusibles, entre autres celles qui donnent la réaction du biuret, Green, constate que l'addition de fibrine et d'acide chlorhydrique à 0,2 % donne lieu à une création de composés cristallins, leucine et tyrosine et à l'apparition de substances donnant la réaction du biuret. La leucine et la tyrosine sont des produits caractéristiques de l'action de la trypsine du suc pancréatique.

Il résulte donc de là, que les grains en germination renferment un enzyme de nature trypsique et

la preuve en est donnée non par une réaction, comme celle du biuret, mais par l'isolement de corps cristallisés.

Neumeister (*Zeitsch. für Biologie*, 1894, p 447), a étudié la protéolyse par l'orge germée en fixant l'enzyme sur des flocons de fibrine, et en faisant ensuite incuber ces flocons en présence d'une solution d'acide oxalique à 0,8 %. Il constate en général que l'orge germée n'agit en donnant des peptones, sur la fibrine, que si la longueur totale des plumules et radicelles atteint 16-20 centimètres et tout au moins devient supérieure à 5 centimètres, une seule fois, il a constaté une peptonisation énergique, avec une longueur de 3 centimètres pour la plumule et les radicelles. Neumeister admet qu'avec des plumules peu développées, il se produit des syntonines et des albumoses primaires.

Le même auteur signale que l'action peptonisante constatée en présence d'acide oxalique à 0,4-0,8 % cesse de se produire quand on emploie, soit le chlorure de sodium, soit une solution de 0,02 % de soude et il en conclut qu'il ne s'agit point d'une action trypsique.

Neumeister admet donc l'existence d'un enzyme protéolytique, mais seulement à la période d'une germination avancée.

En 1897, Johannsen a montré l'existence d'un enzyme protéolytique amidogène dans des grains d'orge mûrissants, narcotisés à l'aide d'une dose assez forte d'éther ou de chloroforme

Si donc l'enzyme protéolytique se trouve dans ce grain pas mûr, il faut s'attendre à le trouver dans le grain en germination.

Problème

M'appuyant sur les expériences de Kjeldahl en partant de la supposition d'un enzyme protéolytique dans l'orge en germination et dans le malt, je me suis donné la tâche que voici :

1° Apporter des preuves ultérieures de l'existence de cet enzyme.

2° Examiner quantitativement la dépendance de la protéolyse de divers agents, surtout de facteurs extérieurs.

3° Procurer des renseignements sur la nature et sur l'action de l'enzyme ou des enzymes de manière à rendre possible la détermination de leur place systématique parmi les enzymes connus actuellement.

J'ai surtout insisté sur la marche de la protéolyse, en prenant comme modèle l'étude de Kjeldahl sur l'amylase et l'invertase et considéré spécialement les questions purement théoriques Je me réserve de revenir dans une publication ultérieure sur la protéolyse au brassage ; j'ai d'ailleurs déjà publié des expériences qui intéressent celle-ci dans une communication à la *Zeitschrift für physiologische Chemie*, 1900, p. 79.

II. — Méthodes expérimentales.

Mes premiers essais ont été faits, à peu près d'après la méthode donnée par Kjeldahl, mais en employant du malt vert broyé avec deux fois son poids d'eau Bien que les résultats aient concordé avec ceux de Kjeldahl, il y avait aussi des irrégularités et des écarts trop grands entre des déterminations parallèles. En outre la dissolution du gluten n'était pas complète et par le repos, la solution un peu trouble déposait toujours, elle se coagulait sous l'action de l'enzyme coagulant de l'extrait de malt, enzyme qui d'après mes recherches faisait coaguler le lait. ce qui, sans doute, rendait moins nombreux les points d'attaque de l'enzyme et plus faible son action.

J'ai essayé alors de prendre comme protéine, celle que Kjeldahl a nommée *glutine* et que l'on peut extraire de la farine de froment par l'alcool à 55°. Je donnerai plus tard le procédé de préparation et j'indiquerai ici les caractères principaux : avec les acides faibles, elle donne une solution parfaitement limpide qui ne se coagule ni à l'ébullition, ni sous l'influence de la présure, tandis qu'elle est très sensible à l'action des enzymes protéolytiques de l'extrait de malt.

Mais avec le sulfate de cuivre, la soude et le sel de Seignette, cette matière donne un précipité très collant impossible à détacher du verre ; j'ai choisi comme précipitant provisoire l'acide tannique, qui en présence d'un peu de chlorure ou d'acétate de sodium donne des précipités se détachant aisément et des filtrats limpides. Cet acide tannique précipite toute la glutine non modifiée et une partie seulement de celle qui avait été soumise à l'action de l'extrait de malt.

Pour éviter un lavage, j'ai dosé l'azote dans une partie du liquide filtré, et j'obtenais ainsi l'azote non transformé. Ce procédé paraît beaucoup plus sûr que la méthode opérant sur les précipités eux-mêmes.

Plus tard, j'ai trouvé dans le chlorure stanneux un excellent réactif pour certaines phases de la protéolyse.

Je décrirai d'abord les méthodes employées, afin de déterminer les lois générales de l'action des enzymes.

Préparation des extraits de malt

Tous mes essais ont été faits avec des extraits de malt vert. Arrivé au point, au 9e jour de germination, on conduit le malt à la touraille.

On emploie immédiatement ce malt, il est passé deux fois au hachoir et la bouillie épaisse est délayée avec de l'eau ; à raison de 4 parties d'eau pour 3 de malt. On agite de temps en temps pendant 30 à 60 minutes et en général, on filtre ; le liquide est rejeté sur le filtre jusqu'à ce qu'il passe entièrement limpide. On place le tout dans une glacière à 4-5° et la filtration s'effectue lentement jusqu'au lendemain

Voici quelques résultats :

670	grammes de malt vert et	892	cent. cubes d'eau donnent .	.	540	cent. cubes d'extrait
890	»	»	1 187	»	»	800	»
1 000	»	»	1 333	»	»	989	»

La matière sèche variant dans des limites très étendues, de 49 à 56 % la quantité d'azote est, elle

aussi, variable. Pour 10 centimètres cubes de diverses infusions préparées avec 4 parties d'eau pour 3 de malt, on a en effet trouvé comme azote :

Orge 1898	Orge 1900	Orge 1898	Orge 1900
18,35	15,00	17,21	18,88
16,66	19,62	17,70	20,04
18,37	19,21	19,33	19,10
16,35	19,66		18,84

En général on emploie les extraits de malt le lendemain de leur préparation, c'est-à-dire le jour même où s'est accompli le filtrage ; mais ils ne s'affaiblissent pas si on les laisse à 0° emballés dans la glace, même 8 jours. Au contraire à 4-5° l'altération bactérienne se produit au bout de 3 à 4 jours. On n'a pas employé le thymol, le chloroforme, à cause de l'influence nuisible qu'exercent ces substances sur les enzymes.

Mesure du pouvoir fermentatif

On peut suivre l'auto-digestion de l'extrait de malt, mais on n'obtient ainsi que des différences peu considérables, un peu plus grandes cependant en acidulant l'extrait ; les transformations ont déjà en effet été poussées très loin pendant la germination.

On pourrait aussi opérer par macération sur les matières protéiques insolubles dans l'eau, existant dans le grain, mais cela ne donne aucun chiffre absolu indiquant l'action fermentative.

Si, au contraire, on soumet à la protéolyse par l'extrait de malt, une substance albuminoïde, pure, autant que possible, on pourra exprimer le dédoublement en chiffres absolus.

C'est cette dernière méthode que j'ai utilisée dans la plupart de mes essais en employant la glutine de Kjeldahl, matière soluble dans l'alcool à 55 %, : Voici le procédé de préparation : on délaie soigneusement de la farine de froment, de première qualité dans deux fois son poids d'alcool à 55 % et on refroidit à 8°. Au bout de quelque temps, on porte la masse sur des filtres Chardin qu'on couvre avec une plaque de verre. Le filtrage se fait très lentement demandant 3 à 4 jours. On met le liquide filtré faiblement opalisant et jaunâtre dans un mélange réfrigérant pendant 24 heures. On décante ce qui, pour n'être pas congelé, s'est réuni au fond sous forme d'un sirop visqueux ; on redissout ce sirop dans un peu d'alcool à 55 % et on continue à refroidir et à redissoudre jusqu'à ce qu'on pense avoir un produit suffisamment pur. Redissous dans le moins d'alcool à 55 % possible, celui-ci se précipite comme un corps blanc brillant, si l'on verse la solution goutte à goutte dans une grande partie d'alcool absolu. Laissée quelques temps sous l'alcool, la glutine finit par se durcir formant une masse cassante qu'on pulvérise avec un peu d'alcool absolu. On en sépare celui-ci par filtration sur un appareil de Büchner. On lave à l'alcool absolu et on sèche dans le vide par l'acide sulfurique à la température ordinaire pendant plusieurs jours. On obtient ainsi une poudre légère et blanche, avec un rendement très faible.

Le même traitement appliqué à la farine d'orge donne un rendement encore plus faible et des produits moins purs. En outre la glutine du blé s'attaque beaucoup plus énergiquement que celle d'orge par l'extrait de malt.

Les rendements ont été les suivants :

Poids de la farine traitée	Nombre de congélations	Glutine en grammes	Rendement % de farine
2 375 grammes de blé	5	35	1,47
5 000 »	2	127	2,54
5 000 »	2	170	3,40
2 500 »	2	61	2,44
3 000 »	2	102	3,40
4 000 »	3	141,5	3,56
2 000 grammes d'orge	2	28,2	1,41
2 000 grammes de malt	6-7	8,4	0,42

Les principales propriétés de cette glutine sont : insoluble dans l'eau et dans l'alcool au-dessus de 90 %, soluble dans l'alcool de force moyenne et dans les alcalis (soude, carbonate de sodium) de concentration pas trop faible ; elle se comporte différemment vis-à-vis les acides organiques ou minéraux.

Parmi les premiers, on a examiné les acides lactique et acétique. Les concentrations les plus faibles dans lesquelles 2 % de glutine se dissolvent entièrement sont l'acide acétique à 0,03 % et l'acide lactique à 0,05 %. Mais la solubilité va en croissant avec la concentration jusqu'à 4 % pour le lactique et 6 % pour l'acétique.

Dans les acides chlorhydrique et sulfurique, la glutine n'est soluble que dans des limites très étroites : à l'ébullition, on dissout 2 % de la matière dans des concentrations d'acide sulfurique comprises entre 0,01 % et 0,49 %. Mais refroidies à la température ordinaire ces solutions déposent, si la concentration est moindre que 0,02 % ou plus forte que 0,12 %, en acide sulfurique ; la liqueur reste limpide pour les concentrations intermédiaires. La glutine est insoluble dans l'acide sulfurique d'une concentration supérieure à 0,49 %, et le maximum de solubilité a lieu vers 0,049 %. Pour l'acide chlorhydrique, il en est de même, avec des solubilités un peu plus fortes.

Ces solutions supportent l'ébullition sans coagulation de l'albumine, et une solution dans l'acide lactique à 0,4 %, celle que j'ai le plus employée, se conserve très bien, surtout vers 4-5°.

Le pouvoir rotatoire dans l'alcool est de $\alpha_D = + 92°$ et Kjeldahl l'a trouvé constant pour des fro-

ments d'origine très variée, et cela quatre années de suite. De même le taux d'azote est constant à 17,25 %, j'ai trouvé moi-même 17,18 et 17,22 % dans deux préparations.

La glutine se précipite entièrement par l'acide tannique, additionné d'un peu d'acétate ou de chlorure de sodium ; on précipite 98 % par le sulfate de zinc, 95 % par le chlorure stanneux additionné de chlorure de calcium.

M. Schjerning a déterminé la précipitation de la glutine par divers réactifs, essais faits en double.

	I	II
Chlorure stanneux	94,7 %	92,7 %
Chlorure mercurique	96,1 »	94,8 »
Acétate de fer et phosphate disodique	53,3 »	—
Acétate de fer et phosphate acide de calcium	—	64,6 »
Acétate uranique	94,7 »	94,8 »
Sulfate de magnésium	96,1 »	96,8 »
Erreur admissible	1,4 »	1,1 »

Cette glutine est sans doute un mélange, mais elle a le grand avantage de satisfaire à deux conditions indispensables : attaque par l'extrait de malt et précipitations nettes permettant de suivre la protéolyse.

D'après Pedersen, cette glutine bouillie avec de l'acide chlorhydrique à 20 % et de l'étain donne constamment de 29,4 à 29,6 % d'ammoniaque, que l'action ait duré 4 ou 8 fois 24 heures.

Nous donnerons de préférence dans l'avenir à cette substance le nom de *protéine*.

Si l'on soumet une telle solution de protéine à l'action de l'extrait de malt, la protéine subit des changements qui se manifestent de diverses façons, soit en se dérobant à la précipitation par certaines substances, soit en se faisant dialysable, soit en donnant des réactions nouvelles de coloration, soit enfin en se dédoublant en substances nouvelles.

Dans le plus grand nombre de cas, je me suis servi de deux précipitants, l'acide tannique ou le chlorure stanneux.

Voici les indications que l'on trouve dans la littérature au sujet de l'acide tannique : il précipite complètement les albumines proprement dites (ovalbumine, caséine, lactalbumine) mais incomplètement les produits de leur dédoublement (albumoses, vraies peptones), et, d'après Sebelien, les vraies peptones se redissolvent complètement dans un excès de réactif. Il y a pourtant à cette précipitation plusieurs circonstances secondaires à observer : les substances albuminoïdes, qui ne contiennent pas de parties minérales, ne se précipitent pas complètement à moins d'ajouter un sel en petite quantité (chlorure ou acétate de calcium, chlorure de sodium, sulfate de magnésium, etc ; la précipitation doit se faire à froid ; le degré de dilution et la quantité de précipitant exercent de l'influence ; le dissolvant de l'acide tannique n'est pas indifférent. Sebelien indique une solution alcoolique d'après la formule d'Almèn (*4 grammes de tannin, 8 centimètres cubes d'acide acétique à 25 %, 190 centimètres cubes d'alcool à 40-50 %*).

Pour moi, je me suis toujours servi d'une solution aqueuse à 5 %. Pour bien connaître l'action de cette solution sur l'extrait de malt et la protéine employée, j'ai fait un grand nombre d'essais. J'ai employé pour cela un extrait de malt de 700 grammes de malt vert avec 900 centimètres cubes d'eau, donnant 650 centimètres cubes d'extrait, une solution de protéine à 2 % dans l'acide lactique à 0,4 % et une solution d'acide tannique à 5 %.

On voit que pour l'extrait de malt la précipitation s'opère mieux sans acétate de sodium ; c'est, qu'en effet, l'extrait de malt contient des sels en quantité suffisante. Au contraire, l'addition d'acétate est nécessaire si l'on veut avoir un filtrat clair avec la solution de protéine.

Les essais se font dans des fioles jaugées, en remplissant plus tard d'eau distillée, la filtration se fait le lendemain et on dose l'azote, suivant Kjeldahl, sur 50 centimètres cubes de filtrat.

Si l'on a employé 10 centimètres cubes d'extrait de malt, la teneur en azote des liquides filtrés ne descend pas notablement au-dessous de 10 milligrammes, répondant aux substances non précipitées par le tannin, et ayant pris naissance dans la germination, et ces matières constituent ordinairement la moitié de l'azote total.

Avec 10 centimètres cubes d'extrait de malt, on a trouvé en divers essais :

Azote total	Azote du filtrat non précipité par tannin	Azote total	Azote total	Azote du filtrat non précipité par tannin	Azote total
milligrammes	milligrammes	%	milligrammes	milligrammes	%
18,35	8,57	46,7	17,21	10,00	44,5
18,37	8,61	46,3	19,33	7,65	45,2
16,35	7,47	45,1	21,04	9,78	48,0
17,70	8,80	49,7			

Les essais nous ont donné comme conclusions : 1° Pour la précipitation totale de 10 centimètres cubes d'une solution de protéine à 2 %, il faut 3 à 4 centimètres cubes d'une solution d'acide tannique à 5 %, et quelques gouttes d'une solution d'acétate de sodium à 5 %.

2° La précipitation totale d'un mélange de 10 centimètres cubes de solution de protéine à 2 % et de

10 centimètres cubes d'extrait de malt tout frais, obtenu avec 3 parties de malt et 4 parties d'eau, demande 4 à 5 centimètres cubes de solution tannique à 5 %.

3° L'apparence trouble ou opaline du liquide indique une précipitation incomplète, sans qu'un liquide clair soit le critérium d'une précipitation complète

4° L'excès d'acide tannique jusqu'à 30 centimètres cubes ne redissout pas le précipité déposé, pas même au bout de 5 jours de repos Aussi plus tard a t-on toujours employé 10 centimètres cubes d'acide tannique pour précipiter 10 centimètres cubes de protéine et 10 centimètres cubes d'extrait de malt.

Tous ces essais ont été faits à la température du laboratoire ; on a ensuite opéré à des températures plus élevées, toujours avec 10 centimètres cubes de protéine et 10 centimètres cubes d'extrait de malt amenés préalablement au degré choisi, et on maintient celui-ci 10 minutes après mélange; mais on dilue avec de l'eau à la température ordinaire.

Nous constatons ainsi que : 1° la précipitation est la même entre 2 et 25° ; 2° elle est incomplète à 47° et à 100° ; 3° si l'on fait la précipitation à température élevée, elle reste incomplète, même quand on refroidit à une température plus basse.

Il faut donc que la précipitation par le tannin ait lieu à température basse. Aussi les fioles ont-elles toujours été refroidies à l'eau avant d'ajouter l'acide tannique.

Une tout autre phase de la protéolyse se révèle en employant le chlorure stanneux qui précipite 95 % de la protéine utilisée.

Le chlorure stanneux, d'après Schjerning, se prépare en faisant digérer 50 grammes de limaille d'étain avec un excès d'acide chlorhydrique dans une fiole tarée ; l'acide est maintenu bouillant ; on évapore jusqu'à ce que le contenu de la fiole pèse seulement 130 grammes, on étend à un litre avec de l'eau, puis on filtre ; la solution est conservée en flacons complètement pleins ; à chaque précipitation on ajoute 5 à 10 centimètres cubes de chlorure de calcium à 10 %.

Le chlorure stanneux ne précipite guère que 30-33 % de l'azote de l'extrait de malt. Mais si l'on précipite le mélange de protéine et d'extrait de malt, la quantité précipitée est moins grande que la somme des deux précipitations séparées.

Protéine à 2 %	Extrait de malt	Azote total	Azote précipité par le chlorure stanneux	
			absolu	% du total
centimètres cubes	centimètres cubes			
10	—	33,68	31,96	94,9
—	10	19,10	6,40	33,5
10	10	52,78	38,36	72,7 calculé
10	10	52,78	36,58	69,3 trouvé
Autres solutions :				
10	—	31,76	30,30	95,6
—	10	18,54	5,93	32,0
10	10	50,28	36,23	72,1 calculé
10	10	50,28	34,75	69,1 trouvé

Pour ces réactions on employait 10 centimètres cubes de solution de chlorure de calcium et 20 centimètres cubes de chlorure stanneux, la précipitation n'étant pas complète avec moins de 15 centimètres cubes de ce dernier réactif, et on opérait en ballons jaugés de 50 centimètres cubes maintenus bouchés pour éviter l'oxydation de chlorure stanneux. On filtrait le lendemain et il fallait souvent rejeter plusieurs fois sur le filtre, on dosait l'azote sur 25 centimètres cubes du liquide filtré.

Dans les dosages d'azote, on ajoute au liquide 1 centimètre cube d'acide sulfurique, et on évapore à feu nu pour l'acide tannique, à l'étuve à 100° en présence de chlorure stanneux à cause des mousses. On attaque en présence d'oxyde de cuivre (10 centimètres cubes d'acide sulfurique) et il faut chauffer de 4 à 6 heures pour que l'action ultérieure du permanganate donne la conversion intégrale en ammoniaque.

Expériences modèles. — On opère de la façon suivante, pour être placé toujours dans les mêmes conditions :

On emploie volumes égaux, 10 centimètres cubes d'un extrait de malt à 18-20 milligrammes d'azote fraîchement préparé, de 3 parties de malt et 4 parties d'eau, et d'une solution de protéine de froment à 2 % dans l'acide lactique à 0,4 %, soit 30 milligrammes d'azote environ. La dose totale d'azote dans le mélange est alors voisine de 50 milligrammes dans les 20 centimètres cubes, et l'acidité de 0,2 plus les phosphates acides du malt.

Le liquide est placé dans des fioles de 100 ou de 50 centimètres cubes, maintenues au bain-marie ; la température est de 47-48° si l'on emploie l'acide tannique, 50-51° avec du chlorure stanneux. L'expérience dure 2 heures, ou en plusieurs séries d'essais 3 heures. On arrête en ajoutant les précipitants, mais après avoir refroidi dans un courant d'eau s'il s'agit de tannin.

On emploie 10 centimètres cubes de tannin à 5 % et un peu d'acétate de sodium, ou 20 centimètres cubes de la solution de chlorure stanneux après addition de 10 centimètres cubes de chlorure de calcium à 20 % ; plus tard on complète au trait avec de l'eau distillée. On laisse déposer au moins jusqu'au jour suivant, on filtre et dose l'azote du filtrat.

On a fait toujours des expériences de contrôle nommées dans la suite essais passifs.

III. — Lois générales de la protéolyse.

Les résultats qu'on va donner s'appliquent strictement à l'extrait de malt et à la protéine de blé employés ; cependant pour l'essentiel, la protéolyse paraît se conformer aux lois trouvées aussi en se plaçant dans des conditions différentes, si elle se passe hors de la cellule vivante.

La transformation d'azote, quoique non perceptible antérieurement, ne le cède à aucune fermentation connue, ni en intensité ni en dédoublement profond de molécules compliquées, l'albumine se dédoublant très vite presque totalement en albumoses (et en peptones), puis se décomposant ultérieurement pour former des composés cristallins non protéiques, descendant même en partie à l'ammoniaque.

Il résulte de mes essais que les différentes phases de ce dédoublement ne sont pas toutes également influencées par les agents extérieurs, mais qu'en partie, chacune d'elles suit ses lois. J'ai réussi, à ce que je crois, à distinguer assez rigoureusement deux, au moins, de ces phases : celle qui se découvre à la précipitation par le chlorure stanneux, et celle qui se découvre à la précipitation par le tannin. — J'ai réussi aussi, ou à peu près, à les produire indépendamment l'une de l'autre. Je pense donc avoir démontré l'existence de deux enzymes, au moins comme causes de la protéolyse.

Il existe donc, à mon avis, dans l'orge en germination et dans l'extrait qu'on en fait, deux enzymes. A celui des deux qui effectue les premières phases de la protéolyse (dédoublement en albumoses et peptones), j'applique le vieux terme de *peptase* ; à l'autre, qui continue le dédoublement au delà des peptones, celui de *tryptase*. Dans le même sens, je parlerai de la phase ou de l'action pepsique, et de la phase ou de l'action trypsique, coïncidant avec les nombres trouvés par les précipitations, par le chlorure stanneux ou le tannin, respectivement.

1. *Dépendance de la température.*

Dans les actions enzymatiques, il y a progression avec la température, lente au début, puis plus rapide jusqu'à un optimum, situé ordinairement entre 40 et 60°, ensuite décroissance, et l'effet s'arrête à une température habituellement voisine de 70°. Si la solution d'enzyme, chauffée à cette température, est ensuite refroidie, elle ne recouvre plus ses propriétés. Au contraire, l'action des acides va en croissant, assez régulièrement, jusqu'au point d'ébullition. Il y a là un moyen de distinguer les phénomènes dus aux enzymes.

Kjeldahl avait trouvé, dans des essais préliminaires cités plus haut, que l'optimum de la protéolyse avait lieu entre 50°.5 et 55°

Nous avons trouvé, avec l'acide tannique, que la température minima était de 5°, l'optimum à 47-48° et le maximum voisin de 70° ; l'accroissement de 35 à 47° n'est pas très rapide, et il semble y avoir une zone optima entre 45 et 50°, l'action à 60° est beaucoup moindre qu'à 35°.

Pour le chlorure stanneux, la courbe a un point optimum à 51° avec accroissement rapide jusqu'à ce point, et décroissement encore plus vite au dessus. A 35° et 60° l'action est à peu près la même, mais moitié de ce qu'elle est à 51° : à 70 et 75° l'enzyme est détruit.

Voici le résumé des conclusions auxquelles j'arrive en ce qui concerne la dépendance de la température du pouvoir protéolytique du malt vert, agissant sur la protéine du froment :

1° La première phase de la protéolyse, dédoublement en albumoses, s'opère avec des effets assez vigoureux, à des températures relativement basses (4°, 20°), avec rapidité et intensité à 51°, température qui constitue un optimum prononcé et à laquelle l'effet est presque deux fois plus fort qu'à 35 et à 60°. Le minimum est au-dessous de 4° et le maximum à 70° ou au-dessous.

2° Le dédoublement plus profond, transformation des albumoses en produits non précipitables par le tannin, s'opère beaucoup plus lentement que le dédoublement précédent ; il a son optimum entre 45-50°, mais sur ce parcours, la courbe est parallèle, à peu près à l'axe des abscisses. A 35° l'effet est un peu plus faible qu'à 47°, mais à 60°, il est bien réduit et cesse entièrement à 70°, après 2 heures, l'effet est nul à 5° et extrêmement faible à 15°.

2. *Dépendance de la quantité de ferment.*

Une étude satisfaisante de cette question ne sera possible qu'avec le ferment protéolytique isolé, car en augmentant les doses d'extrait de malt, on augmente aussi la quantité de matières azotées et celle de phosphates.

Dans les recherches suivantes, je me suis toujours servi de tannin, sauf dans un seul essai où j'ai employé le chlorure stanneux ; elles portent donc sur la phase trypsique de la protéolyse.

Nous prenons une solution de protéine à 5 °/₀ dans l'acide lactique à 1 °/₀, et on emploie 10 centimètres cubes, le volume étant toujours porté à 50 centimètres cubes par addition de divers volumes d'extrait de malt et d'eau. La quantité avait donc toujours 1 °/₀ de protéine et 0,2 °/₀ acide lactique. Dans la 2ᵉ série, on a employé une solution de protéine un peu plus faible, mais dans celle-ci et à la 3ᵉ série, je suis parti d'une solution de protéine de 15 centimètres cubes à 5 °/₀ et le volume a été complété à 75 centimètres cubes. Pour permettre la comparaison, on a réduit les chiffres des tableaux suivants aux 20 centimètres cubes ordinaires de liquide contenant 1 °/₀ protéine et 0,2 °/₀ acide lactique, sauf pour la 2ᵉ série ; en même temps, on a fait des essais d'auto-digestion avec les mêmes extraits étendus d'eau au même volume, en ajoutant de l'acide lactique en quantité correspondante ; en soustrayant les chiffres ainsi obtenus de l'azote dédoublé total, on détermine l'azote dû au dédoublement de la protéine ; comme, naturellement, les diverses quantités d'extraits de malt présenteront à peu près le même rapport entre l'azote total et l'azote non précipité, et que pendant la même durée, l'azote dédoublé sera presque le même, fait que m'ont appris un grand nombre d'essais d'auto-digestion, les tableaux pourront servir non seulement à calculer l'étendue de l'auto-digestion de tous les extraits employés, mais encore on sera en droit d'appliquer les mêmes valeurs à des séries d'essais ne comprenant aucune auto-digestion.

Les essais ont été faits à 47° et ont duré 2 heures.

Ire *série.* — L'extrait contient par 10 centimètres cubes, 16,35 mgr. d'azote dont 8,88 non précipitables par l'acide tannique ; la protéine calculée à 0,2 gr., correspondant à 10 centimètres cubes d'une solution à 2 °/₀, contient 30,42 mgr. d'azote.

Ire *Série*

30,42 mgr. d'azote de protéine	Azote total	Azote du filtrat		Azote dédoublé		
		initial	après 2 heures	total	de l'extrait	de la protéine
0 cc. d'extrait contient 0,00 Azote.	30,42	0,08	0,08	—	—	—
2 » » » 3,27 » .	33,69	1,80	2,97	1,17	(0,47)	0,70
4 » » » 6,54 » .	36,96	3,60	6,58	2,98	1,02	1,96
6 » » » 9,81 » .	40,23	5,40	10,98	5,58	(1,41)	(4,17)
8 » » » 13,08 » .	43,50	7,20	14,26	7,06	1,81	5,25
10 » » » 16,35 » .	46,77	9,00	18,18	9,18	(2,35)	(6,83)
16 » » » 26,16 » .	56,58	14,40	26,26	11,86	3,75	8,11

D'après les trois déterminations de 4-8-16 centimètres cubes d'extrait, en 2 centimètres cubes l'autodigestion fera encore 0,47 mgr. dont on a calculé les chiffres entre parenthèses.

IIe *série.* — L'extrait contient en 10 centimètres cubes, 17,21 mgr d'azote dont 9,56 non précipitables par l'acide tannique. La solution de protéine est la même que dans la 1re série, mais pour en avoir assez on a étendu 275 centimètres cubes à 5 °/₀ à 310 centimètres cubes. Le liquide à essayer ne contient donc par 20 centimètres cubes que 23,84 mgr. d'azote. Après l'ébullition, on ajoute du thymol à la solution de protéine. L'action de cet extrait est plus faible dans cette 2e série.

IIe *Série*

23,84 mgr. d'azote de protéine	Azote total	Azote du filtrat		Azote dédoublé total		
		initial	après 2 heures	total	de l'extrait	de la protéine
6,6 cc. d'extrait avec 11,35 mgr. Az.	35,19	6,56	11,66	5,10	1,51	3,59
8,0 » » » 13,76 » .	37,60	7,82	14,71	6,89	(1,84)	(5,09)
9,3 » » » 16,00 » .	39,84	9,09	16,90	7,81	(2,13)	(5,68)
10,6 » » » 18,23 » .	42,07	10,36	18,90	8,54	(2,43)	(6,11)
12,0 » » » 20,64 » .	44,48	11,62	20,71	9,09	(2,76)	6,33
13,3 » » » 22,88 » .	46,72	12,89	22,49	9,60	(3,06)	(6.56)
14,6 » » » 25,11 » .	48,95	14,16	24,27	10,11	(3,36)	(6,75)
16,0 » » » 25,11 » .	51,36	15,42	26,28	10,86	(3,69)	(7,17)

IIIe *Série*

0,2 gr. de protéine	Azote du filtrat		Azote dédoublé total	0,2 gr. de protéine	Azote du filtrat		Azote dédoublé total
	initial	Après 2 heures			initial	Après 2 heures	
	milligr,	milligr.			milligr.	milligr.	
0,0 cc. d'extrait de malt.	0,02	0,02	0	10,6 cc. d'extrait de malt.	10,68	23,16	12,48
2,6 » » » .	2,67	5,42	2,75	13,3 » » » .	13,35	27,95	14,60
5,3 » » » .	5,34	12,10	6,76	16,0 » » » .	16,02	30,77	14,75
8,0 » » » .	8,01	18,03	10,02				

On ajoute à titre de comparaison une série IV où le chlorure stanneux a été employé.

IVe *série.* — Extrait de malt contenant en 10 centimètres cubes 18,54 mgr. d'azote dont 12,42 non précipitables par le chlorure stanneux, et on emploie partout 10 centimètres cubes d'une solution de protéine contenant 31,74 mgr. d'azote ; température 51°, durée 2 heures :

IVe *Série*

31,74 mgr. d'azote de protéine	Azote total	Azote du filtrat		Azote dédoublé total
		initial	après 2 heures	
0 cc. d'extrait de malt avec 0,00 Azote.	31,74	1,64	1,64	0
2 » » » » » 3,71 » .	35,45	4,12	10,84	6,72
4 » » » » » 7,40 » .	39,14	6,60	22,04	15,44
6 » » » » » 11,10 » .	41,84	9,08	32.56	23,48
8 » » » » » 14,80 » .	46,54	11,56	38,84	27,28
10 » » » » » 18,54 » .	50,28	14,06	43,28	29,22

La dose d'azote transformé augmente donc avec la quantité d'extrait de malt, mais non d'une façon indéfinie, et l'accroissement provoqué par 2 centimètres cubes de plus, devient très faible entre 8 et 10 centimètres cubes d'extrait.

3. *Dépendance de la concentration en protéine.*

La solution qui convient le mieux quand on ne prolonge pas l'essai au delà de 2 heures, est celle à 2 % de protéine, dont 10 centimètres cubes renferment 30 milligrammes environ d'azote, surtout en employant la précipitation tannique.

Dose de protéine ajoutée	Azote dédoublé en 2 heures à 47°		Azote dédoublé après 5 heures à 47°	
	de la protéine	Azote de la protéine %	de la protéine	Azote de la protéine %
7,55 milligrammes . . .	1,88	24,9	3,42	45,3
15,09 » . . .	3,52	23,3	6,56	43,5
30,18 » . . .	6,48	21,5	10,92	36,2
60,36 » . . .	9,44	15,6	15,62	25,9
90,54 » . . .	12,98	14,3	18,34	20,3
120,72 » . . .	12,54	10,4	19,28	16,0
150,90 » . . .	12,72	8,4	19,92	13,2

Le maximum d'effet est obtenu, dans tous les cas, pour une concentration en protéine de 3 à 4 % ; aux concentrations basses, la quantité de protéine dédoublée est moindre, mais maxima % de protéine. En employant une concentration de 1 % on peut donc économiser beaucoup de protéine dont la préparation est longue et pénible.

4. *Dépendance du temps.*

La courbe ayant comme abscisse le temps, et comme ordonnées les quantités d'azote dédoublé, est croissante jusqu'au delà de 24 heures ; voici une série de chiffres extraits de l'un des tableaux : III[e] série, température 47°, extrait de malt préparé avec 3 parties de malt et 4 parties d'eau, contenant en 10 centimètres cubes 19,33 mgr. d'azote dont 10,60 non précipités par le tannin ; 10 centimètres cubes de solution de protéine à 29,90 d'azote ; l'azote total est donc 49,23 mgr dont 10,72 échappent au tannin ; à partir de 5 heures, on ajoute un peu de thymol, qui ralentit légèrement l'action.

Temps	Azote dédoublé	Temps	Azote dédoublé
	milligrammes		milligrammes
0 heure.	0,00	4 h. 1/2.	—
1/2 heure	3,14	5 heures	12,94
1 heure.	5,80	6 »	13,32
1 h. 1/2	7,14	9 »	14,20
2 heures	8,54	12 »	14,92
2 h. 1/2	10,34	18 »	—
3 heures	(12,00)	24 »	18,50
3 h. 1/2.	—	48 »	21,70
4 heures	11,34	72 »	21,92

Si l'on considère la précipitation au chlorure stanneux, on constate que la vitesse de la réaction est très grande — le maximum est atteint au bout de 2 heures environ et il n'y a sûrement plus d'accroissement à partir de 3 heures ou 3 h. 1/4. — L'accroissement le plus fort a lieu pendant les 15 premières minutes, puis va en diminuant.

On a fait également des essais avec divers précipitants, au point de vue de l'action du temps. La température est toujours de 47°, et on emploie le même extrait de malt et les mêmes quantités d'extrait et de protéine. Lorsque la durée dépassa 24 heures, on a ajouté du toluène. On a dosé l'ammoniaque par distillation directe avec la magnésie, et étudié la précipitation par chlorure stanneux, sulfate de zinc (saturation), acétate uranique (sol. à 7 % et ébullition), acide tannique. Les résultats comparatifs sont donnés dans le tableau suivant, qui donne l'azote dédoublé par heure.

V[e] *Série.* — Azote total : 50,30 mgr.

Temps	Chlorure stanneux	Sulfate de zinc	Acide tannique	Acétate d'urane	Magnésie
0 heure . . .	0	0	0	0	0
1 » . . .	24,78	7,04	6.48	10,48	0,29
2 heures. . .	1,96	5,64	4,20	4,72	—
3 » . . .	1,40	0,96	2,36	1,90	0,75
4 » . . .	÷ 0,04	3,30	1,28	0,50	—
5 » . . .	0,04	1,50	1,00	1,56	—
6 » . . .	0,92	1,48	1,24	0,20	0,19
7 » . . .	0,16	0,87	1,37	1,07	—
12 » . . .	0,04	1,28	1,27	0,57	0,17
24 » . . .	0,04	0,21	0,26	—	0,02
48 » . . .	0,02	0,15	0,13	0,12	0,02

Tandis que l'action révélée par le chlorure stanneux s'achève relativement vite, les autres réactifs montrent que la protéolyse continue par le dédoublement ultérieur des produits de première transformation.

On admet que le sulfate de zinc précipite les albumoses et les albumines non décomposées, que l'acide tannique précipite encore la plupart des vraies peptones, que l'acétate uranique précipite tout ce qu'on appelle peptone, et les dérivés ultérieurs, ne laissant en solution que les bases hexaniques, les amines, les amides et autres produits cristallins de dédoublement plus profond.

En résumé : on voit que le tableau qui se dessine des différentes phases de la protéolyse, si on recourt à l'emploi d'agents divers, varie beaucoup avec le temps d'essai.

5. *Dépendance du temps à des températures différentes.*

On constate que la tryptase est détruite entièrement à 65°, après 1 heure, tandis qu'à cette même température, la peptase n'est pas encore complètement annulée au bout de 2 heures.

En outre, aux températures inférieures à l'optimum, les enzymes peuvent produire le même effet qu'à l'optimum, mais à condition d'agir plus longtemps.

Au contraire, aux températures supérieures à l'optimum, le temps ne pourra compenser l'affaiblissement de l'enzyme, et il pourra se faire que la nature des produits de décomposition soit modifiée.

6. *Dépendance du temps et des quantités de ferment différentes.*

On a opéré avec le chlorure stanneux seulement à la température de 51-52°, le volume total étant toujours de 20 centimètres cubes.

31,74 mgr. d'azote de protéine		Azote total	Azote dédoublé après		
			1 heure	2 heures	3 heures
2 c. c. d'extrait	3,71 mgr. Az.	35,45	5,20	6,72	7,88
4 » »	7,40 » .	39,14	12,36	15,44	17,56
6 » »	11,10 » .	41,84	18,60	23,48	25,28
8 » »	14,80 » .	46,54	23,88	27,28	28,12
10 » »	18,54 » .	50,28	28,02	29,22	29,26

On voit bien que 10 centimètres cubes n'amènent pas le dédoublement plus loin que 8 centimètres cubes, mais on ne peut en déduire si 2 centimètres cubes ou 4 centimètres cubes auraient pu conduire au même résultat, avec un temps assez prolongé.

7. *Dépendance du temps et des concentrations en protéine.*

Il s'agissait de savoir si, dans la phase pepsique, la protéolyse pourrait être conduite à une proportion constante de protéine, indépendamment de la concentration de la solution en protéine, et de déterminer aussi le pouvoir protéolytique maximum d'un extrait de malt.

On opère avec des solutions de protéine à 1 %, 2,5 % dans l'acide lactique à 0,4 % et on traite par 10 centimètres cubes d'extrait de malt.

Protéine à 1 %

Azote de 10 centimètres cubes de malt : 18,84. — Azote total : 50,30 milligr.

Temps	Azote non précipité par le chlorure stanneux		Azote non précipité par le tannin	
	Azote dédoublé	Azote % total	Azote dédoublé	Azote % total
0 heure	15,62	31,1	10,48	20,8
1 »	40,40	80,3	16,96	33,7
2 heures	42,36	84,2	21,16	42,1
3 »	43,76	87,0	23,52	46,8
4 »	43,72	86,9	24,80	49,3
5 »	43,76	87,0	25,80	51,3
6 »	44,68	88,8	27,04	53,8
9 »	45,16	89,8	31,16	61,9
12 »	45,28	90,0	34,96	69,5
24 »	(45,76)	(91,0)	38,04	75,6
48 »	45,32	90,1	41,08	81,7

PROTÉINE à 2,5 $^0/_0$

Azote total du liquide employé : 97,99 mgr.

Temps	Azote non précipité par le chlorure stanneux		Azote non précipité par le tannin	
	Azote dédoublé	Azote $^0/_0$ total	Azote dédoublé	Azote $^0/_0$ total
0 heure	14,44	14,7	9,90	10,1
1 »	57,0	58,2	—	—
2 heures	68,4	69,8	24,4	24,9
3 »	71,4	72,9	—	—
4 »	74,4	75,9	—	—
5 »	77,2	78,8	32,4	33,1
6 »	78,6	80,2	—	—
9 »	82,6	84,3	—	—
12 »	83,4	85,1	46,0	46,9
24 »	84,8	86,5	56,4	57,6
48 »	86,8	88,6	64,0	65,3

PROTÉINE à 5 $^0/_0$

Azote total du liquide : 163,34 mgr.

Temps	Azote non précipité par le chlorure stanneux		Azote non précipité par le tannin	
	Azote dédoublé	Azote $^0/_0$ total	Azote dédoublé	Azote $^0/_0$ total
0 heure	15,28	9,4	9,90	6,1
1 »	62,6	38,3	—	—
2 heures	78,7	48,2	26,4	16,2
3 »	90,0	55,5	—	—
4 »	94,1	57,6	—	—
5 »	96,3	59,0	36,4	22,3
6 »	101,6	62,2	—	—
9 »	111,6	68,3	—	—
12 »	117,0	71,6	51,0	31,2
24 »	127,4	78,0	65,8	40,3
48 »	140,0	85,7	83,0	50,8

Pour vérifier qu'il n'y avait pas action simple de l'acide lactique, on a laissé pendant 24 heures 5 centimètres cubes de chaque solution de protéine avec 5 centimètres cubes d'eau, et on a complété à 50 centimètres cubes avec du chlorure stanneux ; les dosages sur 25 centimètres cubes ont donné

	Azote du filtrat	
	initial	après 24 heures à 50°
Solution de protéine à 2,5 $^0/_0$	1,28	1,08
» » à 5 $^0/_0$	2,20	1,76

Les résultats des tableaux précédents sont une révélation, et il est incompréhensible qu'une action aussi intense ait échappé aussi longtemps, d'autant plus que ce grand pouvoir fermentescible appartient aux deux actions trypsique et peptique.

Il semble que même avec la solution à 5 $^0/_0$ on n'ait pas atteint le maximum de ce que pourraient attaquer les 10 centimètres cubes d'extrait de malt, pourvu que le temps donné soit assez long ; au contraire, $^0/_0$ de protéine, le dédoublement peptique atteint au bout de 48 heures sensiblement le même point pour toutes les concentrations.

8. *Dépendance des matières étrangères.*

On sait que pour certains enzymes, l'influence sur les matières à dédoubler dépend de la présence d'un troisième corps, ou que celui-ci augmente tout au moins beaucoup l'action. Ainsi la pepsine exige la présence d'un acide ; la présure ou la pectase, la présence d'un sel alcalino-terreux ; la trypsine animale agit le mieux en milieu faiblement alcalin.

Ici la question est spécialement délicate, puisque l'infusion de malt dont nous sommes obligés de nous servir contient un très grand nombre de substances et qu'il n'est même guère possible d'obtenir cette infusion à l'état neutre.

Les essais suivants donnent des indications utiles ; l'action protéolytique a toujours été extrêmement faible aux plus petites concentrations d'acide. J'ose donc émettre la supposition qu'à réaction neutre du liquide, les enzymes protéolytiques n'ont qu'une action très faible sur les albuminoïdes examinés par moi.

Acides et bases

On est limité dans la réduction de l'acidité par la nécessité de maintenir la protéine dissoute ; pour l'acide lactique, la solution de 2 % de protéine ne peut être réalisée avec une acidité moindre que 0,05 % ; et en ajoutant le même volume d'extrait de malt, on arrivait à l'acidité de 0,025 % en acide lactique pour le mélange.

Acide lactique. — On opère à 47°, en employant l'acide tannique comme précipitant, et la durée de contact est de 2 heures avec l'extrait de malt. On a utilisé 2 extraits de malt, l'un donnait 7,96 mgr. d'azote par 10 centimètres cubes non précipités par le tannin, l'autre 9,10 mgr. On a vérifié d'ailleurs que 10 centimètres cubes de protéine et 10 centimètres cubes d'eau sur 5 % d'acide lactique ne montraient, au bout de 2 heures, à 47° aucun changement à la précipitation par le tannin.

Les résultats sont les suivants :

Acidité par litre	Azote dédoublé		Acidité par litre	Azote dédoublé	
	protéine + extrait de malt	extrait de malt		protéine + extrait de malt	extrait de malt
	milligrammes	milligrammes		milligrammes	milligrammes
0,0 —	—	0,72	5 = acide normal 1/18.	—	2,80
0,25 = acide normal 1/360.	1,98	0,90	6 = » 1/15.	4,20	—
0,5 = » 1/180.	5,04	—	8 = » 1/1,12.	3,86	—
1 = » 1/90.	8,04	1,90	10,0 = » 1/9.	2,56	1,66
1,5 = » 1/60.	—	—	15,0 = » 1/6.	1,52	—
2 = » 1/45.	8,88	—	20,0 = » 1/4,5	1,12	0,70
4 = » 1/22,3	7,04	—			

Il y a donc un maximum pour une acidité voisine de 2 par litre, en ce qui concerne le mélange protéine et extrait de malt.

Acide acétique. — Il y a également un maximum, mais pour une acidité différente, paraissant voisine de 3 ‰.

Acide chlorhydrique. — Egalement maximum vers 0,30 ‰, puis décroissement rapide de l'action mais l'effet paraît beaucoup moindre qu'avec l'acide lactique.

Acide sulfurique. — Toujours un maximum probable, vers l'acidité 0,49 ‰.

Hydrate de sodium. — 10 centimètres cubes d'extrait de malt exigent pour leur neutralisation 2,03 cc. de liqueur normale, 1/10 NaOH. On fait dissoudre à la glacière 0,5 gr. de protéine dans 25 centimètres cubes de diverses liqueurs de soude, et après mélange à 10 centimètres cubes d'extrait de malt de ces solutions, on a sauf, pour la première, une réaction nettement alcaline au tournesol et au curcuma.

10 centimètres cubes du même extrait de malt ajoutés à 10 centimètres cubes de la solution de protéine à 0,2 % acide lactique ont dédoublé, après 2 heures à 47°, 8,18 m. d'azote devenus non précipitables par le tannin. Au bout du même temp, on a :

	Azote dédoublé en milligrammes
20 centimètres cubes NaOH normale 1/10 par 100 centimètres cubes.	0,47
21 » » »	0,44
22 » » »	0,96
24 » » »	0,40
25 » » »	0,58

On a également étudié l'action de l'extrait de malt sur de la légumine dissoute dans la soude en opérant à 47°, 2 heures et en précipitant par le tannin.

	Azote dédoublé en milligrammes
10 cc. de malt + 10 cc. de légumine dans l'acide lactique à 0,2 %	12,44
» » dans NaOH N/1600	1,28
» » » N/800	1,48
» » » N/400	1,58
» » » N/200	1,60
» » » N/150	1,54
» » » N/100	1,16

Avec la soude N/40 et N/20 on trouve des chiffres d'azote transformé très forts, ce qui fait considérer comme probable une décomposition de la légumine par la soude. Les autres essais montrent clairement que la présence de petites doses d'alcali libre cause l'affaiblissement prononcé, peut-être la destruction complète du pouvoir ferment. Pour s'éclairer sur la nature de cette influence et pour apprendre si la soude détruit l'enzyme ou ne fait qu'entraver l'action, on fait avec le même extrait de malt les essais suivants :

1° Avec l'extrait de malt sans neutralisation, contenant 23,85 mgr. azote, qu'on fait réagir sur une solution de légumine dans l'acide lactique, après 2 heures à 47°, 18,28 mgr azote sont dédoublés ;

2° Avec l'extrait de malt, neutralisé provisoirement (phénolphtaléine) par la soude à réaction faiblement alcaline, et rendu acide, de suite après, par l'acide lactique correspondant à la soude ajoutée. Dans ce cas, le dédoublement a porté sur 15.58 mgr. azote de la légumine ;

3° Avec l'extrait de malt, neutralisé la veille et placé dans l'armoire glacière. On ajoute de l'acide lactique en quantité équivalente à la soude ajoutée, le dédoublement porte sur 11,44 mgr. azote de la légumine ;

4° Avec l'extrait à l'acide lactique du précipité obtenu en neutralisant l'extrait de malt ; sur 10 centimètres cubes de cette solution, il y avait 2,25 azote total ; en la faisant agir sur une solution de légumine dans l'acide lactique, il y a dédoublement de 1,00 azote.

Il résulte de ces essais que la neutralisation provisoire d'un extrait de malt, tout en affaiblissant son action trypsique, est loin de la détruire : qu'après 24 heures de neutralisation, le pouvoir fermentatif s'est affaibli, mais qu'il est toujours assez vigoureux si l'on rétablit la réaction acide ; enfin que le précipité formé à la neutralisation et qui consiste essentiellement en phosphates, entraîne une substance douée d'un pouvoir fermentatif faible, ce qui contribue à l'affaiblissement constaté à la neutralisation.

Dans une autre série, avec la légumine on obtient :

Extrait de malt neutralisé	Azote dédoublé dans le filtrat en milligrammes	
	Chlorure stanneux	Tannin
Solution de légumine dans la soude N/1000	2,17	2.36
» » N/400	4,89	2,36
» » N/200	5,55	1.96
» » N/100	4,45	1,52
» » N/50	3,73	0.44
Légumine dans l'acide lactique à 2 $^0/_{00}$	9,02	7,30
Extrait de malt non neutralisé.		
Légumine dans l'acide lactique à 2 $^0/_{00}$	18,08	17,10

Carbonate de sodium. — On a opéré à 50° pendant 2 heures :

Extrait de malt	Azote dédoublé au filtrat	
	Chlorure stanneux	Tannin
Solution de légumine dans le carbonate de sodium N/1000. . .	3,65	1,98
» » » » » N/400. . .	5,13	1,94
» » » » » N/200. . .	4,41	1.62
» » » » » N/100. . .	4,21	1,18
» » » » » N/50 . . .	4,03	0,38

Dans tous les essais précédents, on a fait dans chaque cas des expériences « passives » qui ont montré que tout changement dans les précipitations cessait lorsque l'extrait de malt avait été préalablement chauffé.

En construisant des courbes, ayant comme abscisses les concentrations des diverses solutions (exprimées en millièmes de grammes équivalents par litre) et comme ordonnées les milligrammes d'azote devenu non précipitable par l'acide tannique, au bout de 2 heures à 47°, on constate un certain accord avec les deux acides minéraux, d'un côté, et les deux acides organiques de l'autre, ainsi qu'un certain parallélisme entre les deux alcalis, soude et carbonate de sodium.

Dans les courbes relatives aux acides minéraux, acide chlorhydrique et acide sulfurique, les grandes variations de l'action sont causées par des variations insignifiantes de l'acidité. L'optimum paraît avoir lieu dans les deux cas, pour une acidité N/100 (0 36 pour l'acide chlorhydrique et 0,49 pour l'acide sulfurique par mille). Toute action cesse, pour l'acide chlorhydrique N/20 et pour l'acide sulfurique avec l'acide sulfurique N/50.

L'optimum des deux acides organiques répond à une acidité de N/50 et de N/20 environ, et pour l'acide acétique, sans variation notable entre 2 et 6 $^0/_{00}$. Mais ces substances permettent des concentrations relativement élevées, de sorte que l'action protéolytique reste sensible, pour une acidité lactique N/45 ou 2 $^0/_{00}$ et pour une acidité acétique N/20 ou 3 $^0/_{00}$. L'accroissement rapide jusqu'à l'acidite N/100 se retrouve pour les 4 acides.

Les deux alcalis semblent se borner à retarder l'activité trypsique et cela dans le même sens que la concentration, la protéolyse est arrêtée complètement avec une alcalinité N/50.

La conclusion à tirer est que : la réaction alcaline exerce une action retardatrice sur le dédoublement trypsique de la protéine du blé et de la légumine.

Fernbach et Hubert ont montré que les phosphates primaires étaient accélérateurs des actions diastasiques, les phosphates secondaires, au contraire, retardateurs, et que l'action des acides et des alcalis modifie précisément la nature des phosphates présents. Il faut en conclure que l'influence accélératrice des acides doit cesser quand tous les phosphates secondaires ont été changés en primaires, et il faut des doses différentes d'acides minéraux ou organiques, pour produire ce changement. Pour le vérifier, je prends une infusion de malt, et je détermine les doses de divers acides nécessaires pour faire apparaître une teinte rougeâtre à l'hélianthine dans 10 centimètres cubes de cette infusion, on trouve :

2 centimètres cubes		de soude	N/10
2	»	» d'acide sulfurique	N/10
10	»	» d'acide acétique	N/10.

Inversement pour faire apparaître dans 10 centimètres cubes de cette infusion la teinte rougeâtre à la phtaléine, il a fallu 2,75 cc., NaOH N/10.

Cet extrait de malt renferme donc un peu plus de phosphate primaire que de secondaire, en tout la quantité répondant à 4,8 cc liqueur normale N/10, et pour tout changer en primaire, il faut 2 centimètres cubes d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique N/10 ou 10 centimètres cubes acide acétique N/10.

Ces doses distribuées sur 20 centimètres cubes de liquide, auraient donné la concentration N/100 pour les deux acides minéraux, et de N/10 pour l'acide acétique. C'est justement à ces concentrations que nous trouvons l'action à peu près maxima.

Il est donc très probable, devant cet accord, que l'interprétation de Fernbach et Hubert est exacte et qu'elle servira utilement à faire comprendre le rapport entre les actions diastasiques et les acides.

Alcool

Il joue un rôle toujours retardateur et presque proportionnel à la quantité d'alcool. D'après la courbe construite la protéolyse cesserait en présence de 15 % alcool.

Antiseptiques

On admet volontiers que les antiseptiques sont sans action sur les enzymes, et peuvent être employés avec sécurité, pour éliminer les bactéries. Cela n'est pas exact, comme le montrent les essais suivants.

D'abord un extrait de malt laissé 7 jours à 0°, et saturé de thymol (1 %) avait perdu entièrement son pouvoir trypsique, tandis que sans thymol à 0°, l'action protéolytique ne variait presque pas dans le même temps. En étudiant la protéolyse 2 heures à 47° par le tannin, avec divers antiseptiques, j'ai trouvé :

	Azote dédoublé (milligrammes)	Diminution
Sans antiseptiques	9,92	
Saturé de thymol	6,72	3,24
Saturé de chloroforme	5,82	4,14
1 % de formol	3,20	6,76
1 % d'acide benzoïque	2,16	7,80
1 % d'acide salicylique	0,92	9,04

Le formol a été étudié de plus près, il a une influence retardatrice très forte déjà à dose de 0,05 % et malgré la précipitation de matière azotée qu'il est capable de produire, il paraît probable qu'il exerce une action simplement affaiblissante sur les enzymes mêmes, et proportionnelle à la concentration en formol.

D'autre part, on a laissé pendant 6 mois à 5° un extrait de malt avec 1 % de formol, ensuite, l'action pendant 2 heures sur une solution de protéine à 2 % a donné :

	Azote du filtrat	
	Chlorure d'étain (milligrammes)	Tannin
15 mai	23,94	12,20
15 novembre	4,75	0,68

L'action trypsique a donc presque entièrement disparu, tandis que la phase pepsique subsiste encore d'une façon sensible.

Toluol. — La solubilité du toluol dans l'eau étant très faible, on a opéré en conservant l'extrait de malt d'une couche de toluol, et agitant de temps en temps, l'extrait a été ainsi conservé six mois à 5°. Or, on constate que le toluène exerce une action sensible quoique minime sur l'enzyme pepsique comme sur le trypsique et que cette influence ne dépend guère de la quantité de toluol — ainsi au bout de six mois, l'extrait conserve encore les 2/3 de son activité initiale pepsique, et 1/3 de son activité trypsique.

IV. — Nature et mode d'action des enzymes.

Les résultats obtenus précédemment montrent sûrement que la protéolyse est une action diastasique et peut par suite se passer en dehors de la cellule vivante Plusieurs questions se posent maintenant :
1° L'action est-elle due à un seul enzyme ou a plusieurs se laissant séparer à l'état pur ;
2° Quelles en sont les propriétés physiques et chimiques ;
3° Quelles sont les matières protéiques qu elles pourront dédoubler ;
4° Quelles sont les corps formés pendant leur action ;
5° A quel moment de la germination apparaissent-ils ;
6° Ou se trouvent-ils déjà, à l'état actif ou sous forme des pro-enzymes, dans les grains d'orge non germés.

1. *Existence de plusieurs enzymes protéolytiques dans l'orge germée.*

L'auteur rappelle ici les divers résultats précédents, tendant à prouver l'existence de deux modes de décomposition protéolytique, suivant que l'on emploie le tannin ou le chlorure stanneux pour suivre les transformations. Les courbes ne sont pas les mêmes, et les températures optima sont différentes ; les matières étrangères, et notamment les alcalis, agissent aussi d'une façon non identique sur la phase pepsique et la phase trypsique ; il y a également des écarts pour l'influence de toluol.

D'autre part, une série spéciale apporte un supplément de démonstrations : on a préparé un extrait de malt, avec de la glycérine étendue de 1/3 de son volume d'eau, en laissant 48 heures à 5° le liquide de pression ou encore abandonné 24 heures à la même température puis filtré clair et le filtrat est versé dans un grand excès d'alcool absolu. Le précipité formé est séparé par filtration avec un appareil de Büchner, lavé à l'alcool absolu, séché à l'air puis pulvérisé, lavé à l'alcool absolu enfin séché sur l'acide sulfurique pendant 10 jours. On obtient ainsi avec 440 grammes de malt vert, environ 4 grammes de poudre blanc jaunâtre ; 0,5 de cette poudre sont digérés avec 100 centimètres cubes d'eau et 0,1 gr. d'acide lactique, on chauffe à 50° et laisse jusqu'au lendemain à 5° ; on sépare par filtration la partie en solution (Enz-Aq) et le résidu se dissout presque intégralement dans la glycérine ; celle-ci est filtrée (Enz-glyc.) On mesure le pouvoir protéolytique des deux solutions en faisant agir 2 heures à 50° sur volumes égaux d'une solution de protéine à 2 °/₀ dans l'acide lactique à 0,4 °/₀. On emploie le tannin et le chlorure stanneux comme précipitants ;

	Précipitants	Azote du filtrat		Azote dédoublé
		initial	après 2 heures à 50°	
Enz-Aq	Chlorure stanneux	2,44	5,64	3,20
»	tannin	1,28	1,28	0,00
Enz-Glycerine	Chlorure stanneux	2,10	2,10	0,00
»	tannin	0,70	0,40	÷ 0,30

L'action trypsique est donc nulle tandis que le phénomène pepsique est encore sensible.

On a fait une autre série avec une solution d'enzymes de concentration double, et additionnée de 0,5 °/₀ Nacl. Comme contrôle, on opère sur une partie de cette solution préalablement portée à 100°.

	Précipitants	Azote du filtrat		Azote dédoublé
		initial	après 2 h. à 50°	
Enzyme non bouilli	Chlorure stanneux	4,32	12,10	7,78
»	Tannin	1,78	2,92	1,14
Enzyme bouilli	Chlorure stanneux	4,08	4,24	0,16
»	Tannin	1,72	1,84	0,12

L'action pepsique est donc très notable, et même on voit que le phénomène trypsique subsiste d'une façon sensible.

Il est donc logique de conclure que des deux enzymes protéolytiques de l'extrait de malt, un seul s'obtient sans affaiblissement notable à la précipitation par l'alcool absolu ; celui-ci détruit probablement l'autre, ce qui concorde avec le fait que l'alcool retarde l'action trypsique, proportionnellement à la richesse alcoolique.

Pour être absolument certain de l'existence de deux enzymes, il faudrait séparer complètement ceux-ci et à cet égard mes essais ne sont pas tout à fait satisfaisants. Il serait intéressant aussi de savoir si chaque enzyme agit séparément ou s'il existe entre les deux une dépendance. Mes expériences semblent indiquer que l'enzyme pepsique peut agir sans le concours du trypsique, mais je ne puis indiquer si ce dernier exerce une influence favorable ou retardatrice à la transformation pepsique. Je suis cependant porté à croire que l'enzyme trypsique, abstraction faite de sa propriété possible de peptoniser, c'est-à-dire de former les premiers produits de dédoublement (albumoses, peptones), soutient l'agent pepsique en éloignant les produits d'hydrolyse, et inversement que l'enzyme pepsique prépare le travail du trypsique.

Je pense qu'on trouvera, dans ce que j'ai exposé, assez de raisons pour accepter la supposition que dans l'orge en germination, il y a au moins deux enzymes protéolytiques, la peptase et la tryptase.

2. *Propriétés chimiques et physiques.*

La plupart des essais suivants se rapportent à l'enzyme trypsique, puisqu'on a opéré avec les tannins comme précipitants, mais comme les extraits de malt employés contiennent aussi l'agent pepsique, on ne peut pas considérer les résultats comme répondant sûrement à l'enzyme isolé.

Solubilité. — Les extraits aqueux ayant été presque toujours utilisés, la solubilité des enzymes dans l'eau est certaine. On a essayé cependant une solution faible d'acide lactique et l'influence d'un peu de glycérine.

Du malt touraillé, moulu fin, est digéré 2 heures dans la glacière en agitant toutes les 10 minutes environ.

100 grammes de malt + 100 grammes d'eau (edm-aq.)
100 » » + 100 » d'acide lactique à 0,2 % (edm-lact.)

On ajoute au premier extrait 0,2 % d'acide lactique, de façon que l'action sur la protéine ait lieu dans les mêmes conditions d'acidité, 2 heures à 47°, précipitation au tannin.

	Azote total	Azote du filtrat		Azote dédoublé
		initial	après 2 h. à 47°	
edm aq.	10,70	5,90	5,94	0,04
edm laq.	11,46	6,82	7,72	0,90
edm-aq. + protéine	—	—	9,00	3,10
edm lact. + protéine	—	—	11,62	4,80

L'extrait lactique est donc un peu plus riche en azote et possède une activité un peu plus considérable. Avec du malt vert, écrasé et digéré avec :

1° Eau pure . . . . edm-aq
2° Acide lactique à 0,2 %. . . . . edm-lact.
3° Glycérine à 2 %. . . . . edm-glyc.

Essai pendant 2 h. 1/2 à 47° par le tannin, avec une solution de protéine du blé.

	Azote total	Azote du filtrat		Azote dédoublé
		initial	après 2 h. 1/2 à 47°	
edm-aq.	19,33	9,18	21,14	11,96
edm-lact.	22,38	11,64	23,32	11,68
edm-glyc.	18,90	9,28	19,80	10,52

L'extrait aqueux et l'extrait lactique ont donc la même activité ; le dernier contient cependant plus d'azote total et plus d'azote non précipitable par le tannin, l'extrait à la glycérine est un peu moins actif.

Le produit précipité par l'alcool et l'extrait à la glycérine, et contenant sans doute l'enzyme et d'autres substances, surtout des albuminoïdes et des phosphates, a donné, dissous dans l'eau, une belle et forte réaction de biuret ; mais le chlorure stanneux ne le précipite pas complètement.

Diffusibilité. — Ces deux sortes d'essais montrent qu'il y a une diffusion très faible des enzymes à travers une vessie.

Résistance à des facteurs extérieurs. Dessiccation. — Le malt touraillé, finement moulu, est délayé dans des quantités d'eau variées, en agitant fréquemment pendant 1/2 heure à 1 heure, à la température ordinaire et on filtre dans la glacière à 5° ; l'action est étudiée sur la solution de protéine, dans l'acide lactique, en se servant de tannin :

	Azote total de 10 c. c. d'extrait	Azote du filtrat 10 c. c. d'extrait + 10 c. c. de solution protéine		
		initial	après 2 h. à 47°	Dédoublé
1 part. malt + 2 part. eau	22.06	10,74	22,64	11,90
1 » + 4 »	13,20	7.00	—	—
1 » + 4 »	10,29	5,74	9.90	4,16
1 » + 4 » (bouillie)	10,28	5,64	5,62	÷ 0,02

Il y a donc une action trypsique très énergique pour cet extrait, à 2 parties d'eau pour 1 partie de malt, lequel a une richesse en azote voisine de celle des extraits de malt vert, mais renferme bien plus de matière sèche, puisque le malt vert a environ 50 % d'eau.

D'autre part, on a évaporé à sec, dans le vide, un extrait de malt vert : la température est de 30-31° jusqu'à production d'un sirop et à 50° ensuite jusqu'à formation d'une croûte ; celle-ci a continué à sécher dans le vide sur l'acide sulfurique. On obtient finalement une poudre brune, que l'on dissout dans l'eau à diverses concentrations et on fait agir sur la protéine ; l'azote dédoublé est, après 1 h. 1/2, à l'aide de tannin :

	Azote du filtrat		Azote dédoublé
	initial	après 1 h. 1/2 à 40°	
Extrait de malt frais.	7,24	13,52	6,28
4 °/₀ extrait poudre brune	5,64	8,48	2,84
8 °/₀ » » »	10,92	16,08	5,16

La dessiccation a donc laissé un fort pouvoir trypsique, mais la réduction est encore bien moindre, si l'on considère que, pendant l'évaporation, l'action protéolytique a eu lieu, de telle sorte que 8 °/₀ de la poudre brune contiennent à peu près autant d'azote que l'infusion primitive de malt.

1° Il semble donc que l'enzyme trypsique supporte bien la dessiccation, soit à température élevée, soit à température basse ; il doit donc exister dans le malt touraillé, et comme l'enzyme pepsique s'est montré plus résistant que le trypsique, il y a lieu de penser que lui aussi subsiste, bien que nous n'ayons pas d'expériences sur ce point.

2° Nous avons vu qu'aucun des deux enzymes en solution ne supporte le chauffage au delà de 70°.

3° La *congélation* non seulement n'exerce pas d'influence nuisible sur l'enzyme trypsique, mais encore permet d'enrichir en cet enzyme un extrait de malt.

4° *Influence de la lumière.* — Plusieurs heures de lumière solaire directe n'exercent presque aucune action affaiblissante sur le pouvoir protéolytique, soit pepsique, soit trypsique. Ceci montre que les actions protéolytiques peuvent s'exercer dans les plantes sur pied exposées à la lumière.

5° *Influence de l'âge.* — On a vu qu'à 0° l'extrait conserve ses propriétés à peu près intactes pendant au moins une semaine. Le toluol permet aussi de garder les propriétés protéolytiques inaltérées pendant longtemps.

3. *Influence des matières protéiques diverses.*

On a étudié l'action des enzymes de l'extrait de malt sur diverses matières protéiques végétales ou animales ; on a comparé l'effet de la pepsine et de la trypsine animales sur les mêmes substances ; enfin, dans quelques cas, on a employé la pepsine animale avec des protéines végétales.

Comme protéines végétales, on a pris les protéines de céréales diverses (Kjeldahl), la légumine de pois, la caséine du commerce. Les solutions ont été faites à 2 °/₀, dans l'acide lactique à 0,4 °/₀. Au bout de 24 heures, la solution était complète à la température ordinaire, sauf la protéine du malt, la légumine et la caséine. On essaie avec 10 centimètres cubes de chaque solution et 10 centimètres cubes du même extrait de malt, pendant 2 heures à 47° et on emploie le tannin comme précipitant :

10 centimètres cubes de malt plus :	Azote dédoublé		Azote du filtrat	
	initial	après 2 h. à 47°	total	de la protéine
10 c. c. acide lactique à 0,4 °/₀. .	9,30	11,46	2,16	—
10 » protéine du malt	8,90	16,12	7,22	5,06
10 » » seigle. . . .	9,20	16,88	7,68	5,52
10 » » orge	8,72	16,88	8,16	6,00
10 » caséine	9,18	18.20	9,02	6,86
10 » protéine d'avoine	9,24	19 22	9.98	7,82
10 » » de froment . . .	9,04	20,04	11,00	8,84
10 » légumine.	8,92	21,58	12,66	10,50

L'action trypsique de l'extrait de malt se produit donc mieux sur d'autres protéines que sur celles du malt et de l'orge.

On a comparé l'action de l'extrait de malt à celle de la pepsine animale et trouvé les nombres suivants :

Pepsine à 5 °/₀	Azote du filtrat (tannin)		
	initial	après 2 h. à 47°	Azote dédoublé
Protéine blé + HCl à 0,36 °/₀₀ + edm .	6,48	16,08	9,60
» » » » + pepsine .	35.64	43.48	7,84
» » + ac. lactique à 2 °/₀₀ + edm .	6,48	16,42	9.94
» » » » + pepsine	35,74	42,18	6,54
Pepsine à 2 °/₀			
Protéine + acide lactique à 2 °/₀₀ + edm .	9,00	19.22	10,22
» » » » + pepsine	16,94	19,42	2,48
Caséine » » » + edm .	9,00	18,24	9.24
» » » » + pepsine	16,94	20,00	3,06
Protéine + HCl à 0,9 °/₀₀ + edm	9,08	10,64	1,56
» acide lactique à 0,2 °/₀₀ + edm	9,08	19,22	10,14
Protéine + HCl à 0,9 °/₀₀ + pepsine. . .	16,94	20,60	3.66
Caséine » » » . . .	16,94	27,66	10.72
Pepsine + HCl à 0,9 °/₀₀ seuls	16,76	18,18	1,42
edm + acide lactique à °/₀₀ seuls	9,08	11,54	2,46

Il en résulte que l'extrait de malt agit sur la protéine du blé ou sur la caséine, plus énergiquement que ne le fait la pepsine. L'action de cette dernière sur la caséine est beaucoup plus faible en présence d'acide lactique que de l'acide chlorhydrique.

Dans une autre série, on constate que l'extrait de malt est capable de dédoubler assez notablement la fibrine de bœuf, pour que son action sur cette matière soit supérieure à celle de la trypsine du pancréas, pendant les deux premières heures d'essai, et l'action se fait sentir en milieu acide, tandis qu'elle est à peu près nulle en milieu alcalin. Au bout de 24 heures, la pepsine a formé avec la fibrine beaucoup plus d'albumose et d'azote amidé que l'extrait de malt, mais celui-ci, chose curieuse, a donné, au bout du même temps, relativement plus d'azote amidé que d'azote albumose.

Enfin, on a comparé encore directement l'extrait de malt et la trypsine du pancréas. Le 14 décembre, on introduit 5,8 gr. de fibrine bien lavée dans 110 centimètres cubes d'extrait de malt, contenant 0,2 % d'acide lactique et on couvre d'une couche de toluol le liquide (A) abandonné ensuite à 42-43°. Le même jour, on introduit de la fibrine dans un extrait pancréatique à 0,12 % de carbonate de sodium avec du chloroforme (B) et on maintient aussi à 42-43°. Le 16 décembre, la fibrine de A était tombée en flocons, précipités pour la plupart dans B, le liquide était presque limpide sans flocons, et le troisième jour il était clair, tandis que le précipité de A diminuait sans avoir tout à fait disparu à la fin de janvier, soit six semaines après.

On a essayé à diverses reprises, sur B, la réaction du tryptophane (aciduler à l'acide acétique, ajouter de l'eau de brome, et agiter avec de l'alcool amylique, coloration violette). Cette réaction n'a pas lieu. Au contraire, le 16 janvier, A donnait cette réaction tout à fait nette. L'agent de l'extrait de malt a donc produit une vraie digestion trypsique de la fibrine, puisqu'on a la réaction caractéristique du tryptophane.

4. *Les produits de dédoublement protéolytique.*

On a employé uniquement divers précipitants et la dialyse, pour déterminer la quantité et la nature des produits de dédoublement primaires (albumoses et peptones), comparés à tous les autres composés pris ensemble (bases hexaniques, corps amidés, etc.).

A. — *Emploi simultané de plusieurs précipitants.*

Aux précipitants déjà décrits, tannin, chlorure stanneux, sulfate de zinc, acétate uranique, chlorure mercurique, on a ajouté l'acide phosphotungstique. Ce dernier est utilisé en solution à 10 %, dans l'acide chlorhydrique à 5 % et on constate que pour 10 centimètres cubes d'extrait de malt + 10 centimètres cubes de protéine, on obtient un précipitation complète. On a donc toujours employé 20 centimètres cubes de la solution phosphotungstique et on a complété à 50 centimètres cubes avec de l'eau, dosage sur moitié du filtrat.

Ire *Série.* — Précipitants : Sulfate de zinc ($ZnSO^4$). — Tannin (tan.). — Acide phosphotungstique (ph.-tg) dans 10 centimètres cubes d'extrait de malt et 10 centimètres cubes de protéine + 10 centimètres cubes de malt. — 2 heures à 47°
Azote de 10 centimètres cubes. — edm = 19,62

	Précipitant	Azote du filtrat		Azote dédoublé
		initial	après 2 h. à 47°	
10 centimètres cubes edm . . .	$ZnSO^4$	—	—	—
10 » » » . . .	tan.	9,68	12,62	2,94
10 » » » . . .	ph.-tg	7,28	8,28	1,00
10 c. c. edm + 10 c. c. protéine .	$ZnSO^4$	12,72	24,86	12,14
10 » » + 10 » » .	tan.	9,66	19,46	9,80
10 » » + 10 » » .	ph.-tg	6,40	10,66	4,26

IIe *Série.* — Mêmes précipitants. — 3 heures à diverses températures.
10 centimètres cubes edm + 10 centimètres cubes de protéine.

Température	Précipitant	Azote du filtrat		Azote dédoublé
		initial	après 3 heures	
4°	$ZnSO^4$	10,76	11,96	1,20
	tan.	9,32	9,46	0,14
	ph.-tg	6,24	6,40	0,16
19°	$ZnSO^4$	10,76	14,20	3,44
	tan.	9,32	11,40	2,10
	ph.-tg	6,24	6,80	0,56
31°	$ZnSO^4$	10,76	19,24	8,48
	tan.	9,32	16,04	6,72
	ph.-tg	6,24	9,74	3,50
47°	$ZnSO^4$	10,76	25,64	14,88
	tan.	9,32	21,94	12,62
	ph.-tg	6,24	12,88	6,64
60°	$ZnSO^4$	10,76	20,16	9,40
	tan.	9,32	17,02	7,70
	ph.-tg	6,24	10,44	4,20

III[e] *Série.* — On emploie à des températures différentes et après 3 heures, le sulfate de zinc, le tannin, le chlorure staneux et le sublimé :

Azote total de 10 centimètres cubes de protéine	33-22
» » de 10 » » edm	20-40
Total	53-62

Température	Précipitant	Azote du filtrat initial	Azote du filtrat après 3 heures	Azote dédoublé
4°	$SnCl^2$	15,84	21,18	5,34
	$HgCl^2$	9,86	11,40	1,54
	$ZnSO^4$	11,60	12,10	0,50
	tan.	10,04	10,54	0,50
19°	$SnCl^2$	15,84	28,90	13,06
	$HgCl^2$	9,86	16,02	6,16
	$ZnSO^4$	11,60	14,56	2,96
	tan.	10,04	13,28	3,24
31°	$SnCl^2$	15,84	40,12	24,28
	$HgCl^2$	9,86	23,80	13,94
	$ZnSO^4$	11,60	21,76	10,16
	tan.	10,04	20,34	10,30
47°	$SnCl^2$	15,84	43,86	28,02
	$HgCl^2$	9,86	29,70	19,84
	$ZnSO^4$	11,60	27,62	16,02
	tan.	10,04	24,94	14,90
60°	$SnCl^2$	15,84	42,98	27,14
	HgCl	9,86	24,76	14,90
	$ZnSO^4$	11,60	23,60	12,00
	tan.	10,04	19,98	9,94

Si l'on considère les taux d'azote du filtrat, après 3 heures, à diverses températures, comme ordonnées, on voit que les courbes du sublimé, du sulfate de zinc et du tannin sont pour ainsi dire parallèles et peu distantes les unes des autres. La courbe de chlorure stanneux passe au contraire très loin : de 47 à 60°, elle est parallèle à l'axe des x, ce qui indique que, en 3 heures, la réaction à 60° a pu s'étendre aussi loin qu'à 47°; et nous savons qu'à cette dernière température, la transformation suivie au chlorure stanneux est terminée avant 3 heures.

D'autres essais montrent que la décomposition d'après le chlorure d'étain a atteint son maximum avant 3 heures, et on a étudié la dose d'azote répondant à l'extrait de malt, comme le montre le tableau ci-dessous :

10 centimètres cubes edm + 10 centimètres cubes de protéine

Température	Précipitant	Azote dédoublé
4°	$SnCl^2$	6,18
	$ZnSO^4$	0,76
19°	$SnCl^2$	13,52
	$ZnSO^4$	1,58
33°	$SnCl^2$	26,66
	$ZnSO^4$	10,92
47°	$SnCl^2$	28,84
	$SnCl^2$	28,64 (4 heures)
	$SnCl^2$	29,80 (5 heures)
	$ZnSO^4$	16,16
60°	$SnCl^2$	24,12
	$ZnSO^4$	8,16

10 centimètres cubes d'extrait de malt (autodigestion)

Température	Précipitant	Azote dédoublé
4°	$SnCl^2$	0,36
	$ZnSO^4$	0,32
19°	$SnCl^2$	0,82
	$ZnSO^4$	1,18
33°	$SnCl^2$	0,78
	$ZnSO^4$	2,56
47°	$SnCl^2$	2,54
	$SnCl^2$	2,54 (4 heures)
	$SnCl^2$	2,74 (5 heures)
	$ZnSO^4$	3,60
60°	$SnCl^2$	1,54
	$ZnSO^4$	2,50

Le maximum est donc sensiblement atteint après 3 heures par le chlorure stanneux ; d'autre part, dans l'extrait de malt seul, il n'y a pas de différence très grande entre le chlorure stanneux et le sulfate de zinc, dont les écarts constatés en présence de protéine, doivent venir des substances formées de cette protéine.

B. — *Essais de diffusion.*

J'ai essayé de déterminer : 1° la quantité d'azote diffusible formée par l'action d'un extrait de malt sur la protéine du blé en un temps donné, à la température optima des enzymes ; 2° la différence de l'azote non diffusible avant et après protéolyse, à l'égard du pouvoir de coagulation et vis-à-vis de dissolvants tels que l'eau et l'acide lactique, ou de précipitants tels que le chlorure stanneux ou le tannin.

Voici la marche suivie : dans un extrait de malt frais et dans une solution de protéine, on dose l'azote total et l'azote qui dès le début se soustrait à l'action du chlorure stanneux et au tannin. On prend 2 portions de 50 centimètres cubes de cet extrait + 50 centimètres cubes de solution de protéine, on chauffe l'une d'elles (échantillon passif) de suite ; l'autre au bout de 3 heures seulement, pendant 10 minutes à 90°. Il se produit une coagulation, chaque liquide est additionné d'aldéhyde formique qu'on renouvelle tous les deux jours et les vessies sont suspendues dans 1 litre d'eau distillée changée aussi chaque deux jours. Les eaux sont recueillies, évaporées avec un peu d'acide sulfurique et on y dose l'azote. Au bout de 14 jours, on filtre le contenu des vessies, le liquide passif est opalin et filtre mal : l'actif est clair. On complète à 350 centimètres cubes et on fait les diverses précipitations indiquées plus bas. La partie non dissoute est traitée par 100 centimètres cubes d'acide lactique à 0.4 %, il se dissout relativement peu de l'échantillon actif. Dans les solutions lactiques, on dose l'azote total et celui qui échappe à l'action du chlorure stanneux et à l'acide tannique, on dose l'azote du résidu insoluble.

Liquide initial. . .	50 centimètres cubes d'extrait de malt.	92,30 Az
» » . . .	50 » » de protéine	151.50 »
	Total.	243,80 Az
De cette quantité, on a précipité par le chlorure d'étain		173.80
» » » » » tannin		199,20
Diffusé en 15 jours		60,92

Marche de la dialyse

Azote dialysé	Passif	Actif
Du 15 au 17 mai.	44,19	84,96
Du 17 au 19 »	9,00	25,96
Du 19 au 21 »	2,74	9,20
Du 21 au 23 »	1,52	5.85
Du 23 au 25 »	1,10	4,40
Du 25 au 29 »	1,44	5,92
Du 29 au 31 »	0,96	2.80
Total	60,92	139,09

On voit donc qu'en trois heures à 50°, il a été formé 78,07 Az dialysable ; cela ferait pour le volume habituel de 20 centimètres cubes. 15,61 mgr. d'azote, soit au moins ce qui se soustrait dans ces conditions à l'acide tannique.

En dosant l'azote resté dans les vessies, à l'arrêt de la dialyse, on trouve :

	Passif	Actif
Azote soluble non diffusible.	92.40	65,10
» soluble acide lactique.	24.40	2,88
» insoluble	53.40	22.48
Total.	170,40	90,46

Cela montre que pendant la protéolyse, une quantité considérable de l'azote se trouvant à l'origine à l'état soluble, mais non diffusible, est devenue dialysable et que l'azote originairement dialysable et rendu insoluble dans l'eau et l'acide lactique, a été changé en azote soluble non coagulable.

Voici les précipitations faites après dialyse :

	Chlorure stanneux	Tannin
Echantillon passif		
De 92,40 mgr. soluble dans l'eau, non diffusible . . .	11,76	86 52
De 24,40 mgr non soluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide lactique.	19,12	23,12
Echantillon actif		
De 65 10 mgr. Az soluble dans l'eau, non diffusible . .	6,30	60,62
De 2,88 mgr. Az soluble dans l'acide lactique	1,76	2,88

La dilution très grande ayant changé les conditions de précipitation, il ne faut pas attribuer à ces chiffres une valeur trop grande ; il est cependant intéressant de constater que le tannin précipite presque tout l'azote soluble qui n'a pas été diffusé.

Etant donnée la confusion qui règne dans la littérature relativement aux substances précipitées par divers réactifs et le fait que la protéine du blé sur laquelle j'ai opéré, n'a pas été étudiée complètement au point de vue des produits de dédoublement qu'elle fournit, je me bornerai, en groupant les produits de décomposition protéolytiques, à tracer quelques lignes de démarcation, en m'appuyant essentiellement sur les points sur lesquels on est généralement d'accord

C'est Schjerning qui, à mon avis, a le mieux étudié la valeur des divers précipitants (*Fr. Zeitsch. für analytische chemie*, 1894, 1895, 1896, 1897, 1898 et 1900), aussi citerai-je le plus souvent ses travaux.

Je n'ose affirmer qu'à partir du moment ou le chlorure stanneux ne précipite plus, nous soyons arrivés à la formation d'albumoses, quoique je sois d'avis qu'on puisse se servir de ce terme aussi bien que d'un autre, tant que les albumoses ne seront pas mieux caractérisées.

Sous cette réserve, je dirai dans la suite que les courbes du chlorure stanneux tracent la ligne de démarcation entre les albuminoïdes proprement dits et les albumoses. Comme tout le monde paraît d'accord pour considérer le sulfate de zinc en solution saturée, comme capable de distinguer les albumoses des vraies peptones, au même titre que les sulfates d'ammonium et de magnésium, le chlorure stanneux et le sulfate de zinc nous permettront de suivre la formation d'albumoses.

Le désaccord est plus grand pour le sublimé. Suivant Kuhne et Neumeister, il précipite complètement tous les produits de nature protéique, y compris les peptones. Schjerning admet aussi que les sels ammoniacaux d'acides organiques sont entraînés Cette question du sublimé n'est donc pas tranchée.

Pour l'acide tannique, j'ai cité précédemment les avis de Sebelien ; celui-ci admet que la peptone pure, précipitée d'abord par le tannin se redissout dans un excès de réactif et j'ai observé, en effet, ce fait pour un extrait de levure (auto-digestion) : mais en ce qui concerne les produits de dédoublement de la protéine du blé, cette redissolution n'a pas lieu. Je pense donc que le tannin précipite assez complètement les albumoses et les peptones sur lesquelles j'ai opéré. Il faut penser que la précipitation par le tannin indique la ligne de démarcation entre les deux groupes de dédoublement de la protéine du blé et de l'extrait de malt : les produits pepsiques, encore de nature protéique, et les produits trypsiques plus profonds. Cette ligne de démarcation se trouve tout près de la limite entre les peptones et les produits non protéiques.

D'après Schjerning, l'acétate uranique précipite tous les composés protéiques, en progressant à partir des peptones, et encore en présence d'une grande quantité de phosphates, quelques corps non protéiques, tels que l'asparagine, l'arginine, la pipérazine. La précipitation uranique séparera les produits de dédoublement se trouvant au-dessus et au-dessous des peptones, à peu près comme le tannin.

On admet généralement que l'acide phospho-tungstique, outre les corps protéiques, précipite plusieurs produits de dédoublement plus profonds (bases hexaniques, monoamines, ammoniaque etc.).

La distillation avec la magnésie, pendant 10 minutes, renseignera sur la quantité d'azote dédoublé à l'état d'ammoniaque.

D'après ce qui précède, on pourrait déterminer, au moyen de divers précipitants, combien, dans une protéolyse, il se forme d'albumoses (différence entre les précipitations par le chlorure stanneux et le sulfate de zinc), de peptones (différence entre le sulfate de zinc et l'acétate uranique ou le tannin), de produits de dédoublement plus profonds (corps amidés, bases hexaniques, ammoniaque), et ce qui échappe à la précipitation par le tannin ou l'acétate uranique. Enfin l'emploi simultané du chlorure stanneux et du tannin aurait servi à trouver des expressions approximatives des actions pepsique et trypsique.

Si l'on considère l'une des séries où j'ai suivi la protéolyse pendant 48 heures, à l'aide de quatre précipitants, chlorure stanneux, sulfate de zinc, tannin, acétate uranique, en distillant ainsi avec la magnésie, on est frappé de la rapidité de la formation d'albumoses qui a atteint son maximum en 3 ou 4 heures, tandis que les peptones ne paraissent qu'en petit nombre. En effet, elles ne semblent se montrer que comme une formation de transition à un dédoublement plus profond et qui se continue jusqu'à ce que tout l'azote, transformable par cette action, soit dédoublé de manière à se soustraire à la précipitation par l'acide tannique, aussi bien que par l'acétate uranique, tandis qu'en même temps, des quantités considérables sont changées en ammoniaque.

Les essais faits à des températures di férentes montrent encore que les diverses actions se passent toujours à peu près dans le même rapport, la formation d'albumoses est déjà vive à 4° et à 19°, tandis que les autres actions ne prennent d'essor qu'au-delà de 19 20°.

Aux essais d'auto digestion de l'extrait de malt, il n'y a qu'une très petite distance entre la courbe de chlorure stanneux et celle du sulfate de zinc, distance que des températures plus favorables réduisent encore. Ceci fait supposer que, déjà pendant la germination, la plupart des matières azotées de l'extrait de malt ont atteint, ou à peu près, le point de dédoublement auquel elles peuvent arriver ; et que du moins, au bout de 3 heures, à une température favorable, il y aura très peu d'albumoses et de peptones par suite du dédoublement ultérieur de celles-ci.

Les essais de diffusion semblent confirmer, d'une façon brillante, les essais de précipitation ; en effet, au début, il y a par 100 centimètres cubes de liquide, 243,4 mgr. Az total, dont 70 milligrammes échappant à la précipitation par le chlorure stanneux (provenant surtout de l'extrait de malt). Au bout de 3 heures à 50°, le liquide à essayer a subi un changement tel qu'une dialyse de 15 jours a fait passer à l'extérieur de la membrane 78 milligrammes azote de plus dans l'échantillon actif que dans le passif ; en même temps, une autre partie de l'azote a subi une transformation, de telle sorte qu'elle n'est plus précipitée par le chlorure stanneux, mais par le tannin. Ce qui sort par diffusion sera donc, en général, des composés cristallins, avec un petit nombre de peptones, tandis que les albumoses seront surtout retenues.

V. — **Première apparition et formation des enzymes.**

1° *Stade de germination.*

Windisch et Schellhorn ont indiqué que l'orge crue contient déjà en petite quantité un enzyme protéolytique. Pendant la trempe, aucune augmentation en enzyme, mais elle se produit dès le début de la germination, allant en croissant jusqu'à ce que la plantule soit verte.

La formation d'enzyme se fait plus vite aux orges riches en azote.

J'ai fait une série d'essais pour trouver le stade du maltage où apparaît l'action protéolytique et en me servant du tannin, c'est-à-dire en considérant la phase trypsique.

On a pris des échantillons de la même orge, à divers stades de germination.

o. — Grains séchés à l'air.
I. — Trempés 24 heures.
II. — » 48 »
III. — » 72 » (directement au décuvage).
IV. — Après 24 » de germination.

V. — Après . . . 48 heures.	IX. — Après . . . 144 heures.	XIII. — Après . . . 240 heures.
VI. — » . . . 72 »	X. — » . . . 168 »	XIV. — » . . . 264 »
VII. — » . . . 96 »	XI. — » . . . 192 »	XV. — » . . . 288 »
VIII. — » . . . 120 »	XII. — » . . . 216 »	XVI. — » . . . 312 »

A partir de XII, il s'agit de grains qu'on avait placés dans des tamis, au sein des couches et que l'on retournait aux mêmes heures que celles-ci. On a été obligé d'employer ce procédé, puisque la germination pratique était interrompue après 9 jours.

La matière sèche et l'humidité variant beaucoup, on l'a déterminée dans chaque cas. On met 3 échantillons humides, sur un entonnoir avec du papier à filtrer, les couvrant avec une plaque de verre, une fois que l'eau est égouttée, on pèse un certain poids et on sèche dans le vide à 105° jusqu'à poids constant.

Comme infusion, on emploie, en eau, trois fois le poids de matière sèche. On a dosé sur chaque extrait l'azote total de 10 centimètres cubes, et on a rapporté ces chiffres de dédoublement à la même teneur, 15 milligrammes azote par 10 centimètres cubes; les extraits agissent 2 heures sur 10 centimètres cubes de la solution de protéine à 47° et on emploie le tannin comme précipitant :

Numéros	Humidité %	En 10 centimètres cubes d'extrait		En 10 cent. cubes d'extrait + 10 cent. cubes de protéine	Azote dédoublé	
		Azote total	Azote du filtrat	Azote du filtrat après 2 heures à 47°	direct	rapporté à la même teneur d'Azote
o. — Grains séchés à l'air.	16,37	9,68	2,88	2,92	0,04	0,06
I. — 24 heures de trempe	39,39	3,80	1,92	2,08	0,16	0,63
II — 48 »	43,17	3,88	1,82	2,08	0,26	1,00
III. — 72 »	44,91	3,78	1,96	1,90	—	—
IV. — 24 heures de germin.	45,58	4,45	2,26	2,52	0,26	0,87
V. — 48 »	45,96	6,34	3,12	3,36	0,24	0,57
VI. — 72 »	45,92	6,50	2,96	3,20	0,24	0,55
VII. — 96 »	47,96	10,54	5,40	7,58	2,18	3,10
VIII. — 120 »	47,79	14,18	7,46	12,56	5,10	5,40
IX. — 144 »	48,10	15,17	7,68	14,64	6,96	6,87
X. — 168 »	48,42	14,87	7,74	13,78	6,04	6,09
XI. — 192 »	49,35	15,0	7,22	13,98	6,76	6,75
XII. — 216 »	50,40	14,58	7,08	14,48	7,40	7,59
XIII. — 240 »	47,51	14,48	6,70	13,00	6,30	6,51
XIV. — 264 »	50,30	14,68	7,48	14,40	6,92	7,05
XV. — 288 »	50,82	14,64	7,26	13,48	6,22	6,69
XVI — 312 »	56,64	13,56	7,10	13,52	6,42	7,08

Il ne s'est montré de pouvoir protéolytique trypsique qu'au 4e jour de germination, mais il atteint presque son maximum au 6e jour et reste ensuite assez constant tant qu'on a suivi la marche. Or, c'est précisément au 4e jour de germination que les radicelles poussent vite, la respiration devient vive, et la saccharification s'accélère.

Dans l'orge crue, il y a peu d'azote soluble non précipité par le tannin ; cela veut dire que les substances de ce genre existent dans l'orge en très petite quantité, tant que les enzymes n'entrent pas en jeu. Du reste, dans tous les essais, sauf le premier, le rapport entre l'azote total et l'azote non précipitable par le tannin, est voisin de 1/2, ce que j'ai constaté presque toujours aussi pour les extraits de malt.

Ce rapport ne change même pas, quand la germination est prolongée 5 jours au delà de son terme normal. La raison en est sans doute qu'il est impossible aux enzymes protéolytiques de dédoubler beaucoup plus de l'azote en présence.

Il serait intéressant de suivre les changements anatomiques du grain d'orge, en examinant les cellules d'aleurone en particulier. Les observations que j'ai faites n'ont pas donné le résultat que je voulais atteindre, localiser la naissance des enzymes, et elles confirment les indications de Brown et Morris, dans leur magnifique travail « Researches of the germination of some of the gramineœ ».

Brown et Morris ont montré que les premières modifications dans les cellules d'aleurone ne se font voir que lorsque la plumule a dépassé la pointe du grain de 4 à 5 millimètres. Dans quelques sections que j'ai examinées, au 7e jour de germination, les deux couches d'aleurone extérieures étaient intactes, tandis que la couche interne était fortement attaquée et avait disparu par endroits.

2. *Proenzymes.*

Quand même le grain d'orge non germé ne contient pas d'enzyme, il est possible que leur proferment, proenzyme ou substance zymogène, y existe et qu'au moyen de quelque agent soi-disant zymoplastique (acide, température, etc.) celle-ci fût capable de passer à l'état actif.

Plusieurs de ces proenzymes, tels que la propepsine et la prochymosine, sont bien connus et se trouvent dans l'estomac des mammifères, on peut même les séparer des enzymes actifs. Ainsi la propepsine résiste, contrairement à la pepsine, à l'action des alcalis faibles. On peut l'entraîner par une solution de soude et la rendre active en ajoutant un acide (Langley et Edkins, Glaessner). Green croit avoir observé quelque chose de semblable pour les graines en repos du Lupinus hirsutus, un extrait glycériné de celles-ci ne devenant protéolytiquement actif qu'après avoir été traité par un acide étendu en chauffant légèrement.

J'ai fait alors l'essai suivant. Un lot d'orge est moulu finement. et on le fait digérer :

N° 1 100 gr. de farine d'orge et 300 centimètres cubes d'eau (fo-aq 35°)
N° 2 » » et 300 centimètres cubes d'acide lactique à 0,2 °/₀ (fo-lact. 35°)
N° 3 » » et 300 centimètres cubes de carbonate de sodium N/100 (fo Na^2CO^3 35°)
N° 4 » » et 200 centimètres cubes de glycérine + 100 centimètres cubes d'eau (fo-glyc. 35°).

Chaque échantillon est saturé de toluol en grand excès. On laisse entre 29 et 35,5 pendant 20 heures. Comme témoin, on place à la température de 5° le même temps.

N° 5 100 gr. de farine d'orge + 300 centimètres cubes d'eau (fo-aq. 5°).
N° 6 » » + 300 centimètres cubes d'acide lactique à 0,2 °/₀ (fo-lact. 5°).

Le n° 1 était le siège d'une fermentation butyrique et putride très intense, malgré le toluol.

Tous les échantillons sont filtrés mais, sauf 5 et 6, aucun filtrat n'a pu être obtenu clair. On a rejeté le n° 3 infecté.

A chacun des autres liquides, on ajoute 10 centimètres cubes de protéine et de l'acide lactique éventuellement de façon que le titre acide soit de 0,2 °/₀ partout. On laisse 2 heures à 50°, et on emploie comme précipitants le chlorure stanneux et le tannin. Cette série donne des chiffres si bas qu'on la répète en laissant les extraits à eux-mêmes 7 jours à 18° en présence de toluol, et on ne précipite que par le chlorure stanneux.

On constate finalement que l'orge étudiée contient, en petite quantité, de la peptase, mais pas de tryptase. Cependant ce fait que la solution lactique a donné un effet plus prononcé et a provoqué aussi un effet trypsique faible semblerait indiquer une substance zymogène aussi bien pour l'action trypsique que pour la pepsique. Mais les chiffres sont si faibles qu'on n'est guère en droit de conclure.

Conclusions

I. — Un extrait aqueux d'orge en germination (malt vert) possède des propriétés protéolytiques bien prononcées qui pourront se faire connaître, outre par une auto-digestion. par le dédoublement de matières albuminoïdes ajoutées. Un tel dédoublement, comme celui de la protéine du blé, peut aller quantitativement et qualitativement très loin, il montre bien la dépendance d'agents extérieurs qui est caractéristique des actions diastasiques.

II. — Au moyen de précipitation par le chlorure stanneux et par l'acide tannique, on peut démontrer deux phases différentes dans la protéolyse de la protéine du blé, une phase hydrolytique formant des albumoses ou phase pepsique et une phase aux dédoublements plus profonds ou trypsiques, conduisant à la formation de composés non protéiques, cristallins

III. — Il faut supposer que les deux phases sont causées par deux enzymes : la peptase et la tryptase parce qu'elles se comportent différemment vis-à-vis d'agents extérieurs :

1° Les courbes de température des deux actions ne diffèrent pas seulement de forme : elles ont aussi des minima et des maxima différemment situés.

2° Si l'on arrête la protéolyse au bout de temps différents, l'action pepsique opère avec rapidité et sera bientôt arrivée à son terme, tandis que l'action trypsique, opérant plus lentement, se continue après la cessation de la première, jusqu'au dédoublement extérieur de tous les produits de dédoublement pepsique.

3° L'influence de variation d'un facteur (température, quantité de l'extrait de malt, concentration de la solution de protéine, durée de temps d'essai) dépend de variations simultanées des autres facteurs.

4° A la phase trypsique, la protéolyse paraît ne pas se faire du tout, ou ne se faire que très faiblement en milieu neutre L'addition d'un peu d'acide organique ou minéral a un effet fortement accélérateur ; celle d'un alcali une action retardatrice.

5° L'influence des acides et des alcalis s'explique suivant la théorie de Fernbach et Hubert : ce sont les phosphates primaires et secondaires se trouvant, avec les enzymes, dans l'extrait de malt qui décident de la marche de la protéolyse, les premiers ayant un effet favorable, les derniers un effet retardateur de la protéolyse.

6° La phase trypsique est retardée proportionnellement à la quantité d'alcool ajoutée.

7° Elle est encore retardée en ligne progressive par les antiseptiques suivants : thymol, chloroforme, formol, acide benzoïque. acide salicylique. L'action pepsique paraît moins sensible vis-à-vis le formol. Ni l'action pepsique, ni la trypsique ne sont sensiblement affaiblies par le toluol, qui est donc un bon préservatif de l'énergie protéolytique de l'extrait de malt.

IV. — La supposition de l'existence. au moins, de deux enzymes est encore corroborée par le fait que la précipitation d'un extrait de malt par l'alcool absolu donne une préparation possédant presque exclusivement une action pepsique, l'influence de l'alcool supprimant le pouvoir trypsique.

V. — Parmi les propriétés physiques et chimiques des enzymes, il faut signaler qu'elles sont :

1° Presque également solubles dans l'eau, l'acide lactique faible, la glycérine ;

2° Extrêmement peu diffusibles à travers une membrane animale ;

3° A l'état sec, elles supportent le chauffage lent jusqu'à 95° pour le moins, tandis qu'en solution, elles se détruisent à 70° environ ;

4° La congélation d'un extrait de malt n'en détruit pas le pouvoir trypsique ; il faut supposer qu'il en est de même du pouvoir pepsique ;

5° La lumière n'a qu'une influence retardatrice minime, si même elle existe ;

6° La peptase et la tryptase, cette dernière surtout, sont très sensibles à l'influence d'acides et d'alcalis forts, et à celle de plusieurs antiseptiques ordinaires ;

7° Abandonnés à eux-mêmes, à une température basse, les deux enzymes additionnés de toluol se conservent assez longtemps, c'est surtout le cas pour la peptase.

VI. — Les enzymes protéolytiques de l'extrait de malt sont à même de dédoubler des matières protéiques très diverses tant végétales qu'animales. La tryptase dédouble en ligne progressive : protéine du malt, protéine du seigle, protéine d'orge, caséine, protéine d'avoine, protéine de blé, légumine. La peptase et la tryptase n'exercent, au contraire, qu'une influence faible sur l'ovalbumine, tandis qu'elles transforment énergiquement la fibrine de bœuf (réaction de tryptophane). A plusieurs égards, les actions protéolytiques des enzymes du malt ne le cèdent ni qualitativement ni quantitativement à celles qu'exercent la pepsine et la trypsine animale.

VII. — La peptase forme rapidement, comme produits de dédoublements protéolytiques, de la protéine de blé, un grand nombre d'albumines dont la tryptase continue la transformation ; et forme peu à peu des composés non protéiques cristallisés. Les vraies peptones ne se montrent qu'à très faible dose, servant probablement d'intermédiaire entre les albumoses et les produits cristallins. Ces transformations se manifestent par l'augmentation rapide de composés azotés diffusibles et par la formation de substances qui se soustraient à la précipitation par l'acide tannique, par l'acétate uranique et par l'acide phosphotungstique (corps amides, bases hexoniques, etc.). Parmi ces produits de dédoublement, on trouve de l'ammoniaque en abondance.

VIII. — Dans le grain d'orge non germé, je n'ai pu démontrer qu'un pouvoir pepsique très faible, et point de pouvoir trypsique. Je n'ai pas non plus pu démontrer l'existence de ce dernier ni pendant trois jours de trempe, ni pendant les trois premiers jours de germination suivante. Mais au quatrième jour, il a paru tout à coup avec une grande force, atteignant son maximum déjà au sixième jour. Dès lors, il s'est maintenu presque constant jusqu'au treizième jour.

IX. — Il paraît qu'on peut démontrer dans ce grain d'orge non germé la présence de petites quantités de proenzymes pour la peptase et la tryptase. On peut les rendre actives par l'action de l'acide lactique faible et d'une température convenable.

Expériences sur l'enzyme protéolytique du malt

Par **M. Schidrowitz.**

(*Journ. of the Feder. Inst. of Brew.*, 1903, p. 361.)

Introduction

Le fait que la nature et la quantité d'albuminoïdes et d'autres matières azotées existant dans le malt ont une grande importance pour la qualité du malt est connu depuis longtemps. Cependant les recherches faites sur ce point, soit au laboratoire soit à la brasserie, sont en très petit nombre, et cela s'explique aisément ; en effet, la chimie des albuminoïdes est fort obscure, et, en outre, les efforts des chimistes se sont surtout portés sur la quantité des produits hydrocarbonés ; enfin, les progrès, dans nos connaissances, au point de vue azote, ont été encore retardés par la tendance presque générale à étudier la bière et le moût plutôt que l'orge et le malt.

Il est presque évident qu'il existe une relation intime entre la condition des albuminoïdes dans l'orge et le malt et l'enzyme protéolytique dont l'existence a cependant été récemment mise en doute.

Les essais présents ont été examinés à l'automne de 1900 et ils ont été interrompus, ce qui explique les lacunes trop nombreuses de ce travail.

L'existence d'un enzyme protéolytique dans l'orge germant a été signalée d'abord par Gorup-Besanez (*Ber.*, 1874, 1478 ; 1875, 1510 ; 1876, 673) et confirmée par Neumeister (*Zeits. für biologie*, 1894, p. 447). Ces deux chimistes ont montré que l'infusion de malt sec, ou vert, agissait sur la fibrine du sang, la solubilisait et donnait des corps possédant les réactions usuelles des produits de la digestion pepsique.

Laczynski a nié la réalité d'un enzyme peptonisant (*Ges. Brauw.*, 1899 p. 71) et il en est de même de Loé (*Ges. Brauw.*, 1899, p. 212). Laczynski n'a pu obtenir une action sur la fibrine, ni un accroissement de l'azote-peptone dans les moûts, en variant les conditions. Quant à Loé, il ne constate pas de modification de l'azote total ni de l'azote-peptone en traitant de l'orge crue par de l'infusion de malt.

Windisch et Schellhorn (*Woch. für Br.*, 1900, p. 334) ont démontré l'existence de l'enzyme protéolytique du malt par les faits suivants :

1° L'extrait de malt, comme les solutions de l'enzyme, liquéfie la gélatine ;

2° Les infusions de malt, soumises à l'auto-digestion, subissent des variations très appréciables au point de vue de l'azote coagulable, des albumoses, peptones et amides.

Fernbach et Hubert (*C. R.*, 1900), Petit et Labourasse (*C. R.*, 1900), opérant indépendamment de Windisch et Schellhorn, et séparément, confirment les résultats précédents.

Plus récemment, Weis (*Zeits. für physiol. Chemie*, t. XXXI, p. 78, et *Chem. Zeit.*, 1902, p. 357) a pu-

blié un travail important dont je n'ai pu lire qu'un résumé (1) et ses conclusions tendent à l'existence de deux enzymes du malt, savoir : la peptase et la tryptase, cette dernière plus active.

Lintner (*Ges. Brauw.*, t XXV, p. 365) a séparé les deux enzymes en concentrant par congélation l'infusion de malt ; il pense que ces enzymes jouent un faible rôle dans la germination et au brassage, car la gélatine, liquéfiée par eux, donne une très faible réaction de peptone (biuret).

Cet argument ne me semble pas très fort, car l'absence d'une forte coloration peut indiquer simplement que la protéolyse n'a pas marché exactement dans le sens des substances qui fournissent la réaction du biuret.

Partie expérimentale

Sécrétion de l'enzyme. — Il n'est guère possible, actuellement, de localiser la sécrétion de l'enzyme, car son action étant faible à basse température, les essais avec l'embryon et l'endosperme séparés dans des milieux gélatinés ne sont guère pratiques, et, d'autre part, nous n'avons pas, pour les matières azotées, de réactions colorées sensibles, comme celle de l'iode et de l'amidon.

Le seul fait, digne d'être cité, est, à mon sens, la distribution de l'enzyme à diverses périodes de la germination. On a opéré sur de l'orge anglaise fine ; 60 grains sont broyés dans un mortier avec du sable, et la pulpe mélangée avec 20 centimètres cubes d'uue solution de gélatine à 8 %, contenant 1/2 % de thymol ; on place dans un flacon fermé à l'étuve

Un second lot de la même orge est trempée 30 heures dans l'eau distillée (B), puis séchée superficiellement et, sur 60 grains, on sépare l'embryon de l'endosperme. Chacune de ces parties est broyée séparément avec du sable et ajoutée, comme précédemment, à de la gélatine dissoute. Le reste de l'orge (C) est mis en germination dans du sable humide et 60 grains prélevés respectivement après trois jours et demi et cinq jours et demi, sont traités comme B. Au bout d'un certain temps, les échantillons sont tous refroidis à — 5° pendant 15 minutes ; dans chaque cas, on fait un essai double à blanc avec de la gélatine thymolisée. A, orge brute, et B, orge trempée, se solidifient après vingt jours, et, pour B, cela se produit en présence d'embryon comme avec les endospermes. Ceci confirme donc le fait indiqué par Windisch, savoir, que l'orge avant et après la trempe ne contient point d'enzyme protéolytique.

TABLE I

Durée d'incubation	Embryons	Endospermes
C_1. — Trempe et germination de 3 jours 1/2		
Deux jours	Gélatine demi-solide	Gélatine liquide
Trois jours	Gélatine liquéfiée	
C_2. — Germination de 5 jours 1/2		
Un jour	Gélatine liquéfiée	Gélatine liquéfiée

Il semble résulter de là que l'enzyme protéolytique est réparti à peu près également entre l'endosperme et l'embryon, mais en tenant compte des masses respectives, la proportion d'enzyme doit être plus grande du côté de l'embryon, et il paraît probable que le siège de la sécrétion se trouve dans l'embryon.

Influence de l'azote soluble sur la formation de l'enzyme. — Brown et Morris (*Chem. Soc. Trans.*, 1890, p. 489) ont montré que la diastase ne se forme pas quand la plante reçoit en abondance des hydrates de carbone assimilables ; nous avons cherché si l'enzyme protéolytique se compose de même. Pour cela, on a trempé et fait germer de l'orge avec et sans nitrate d'ammoniaque, avec et sans asparagine et on a cherché aussi s'il y avait une relation entre la production d'amylase et celle d'enzyme protéolytique ; on a procédé comme pour les expériences de la table I, sauf que le nitrate d'ammoniaque ou l'asparagine étaient substitués à l'eau pure.

TABLE II

Orge trempée 36 heures. — A. Dans l'eau. — B. Solution de saccharose à 3 %.
C. Solution à 3 % $AmAzO^3$; le grain est placé dans du sable humide avec ces mêmes solutions et on enlève 60 grains après 5 jours pleins.

A. — *Trempe à l'eau*

Durée d'incubation	Solution humectant le sable: Saccharose	Solution humectant le sable: AzO^3Am	Eau
1 jour . . .	S	S	L
2 » . . .	S un peu visqueuse	S	L
3 » . . .	S pas entièrement solide	S	L
4 » . . .	Semi-fluide	pas entièrement solide L	L
5 » . . .	L liquide	Semi-liquide	L
6 » . . .	»	»	L
7 » . . .	»	»	L

S indique que la gélatine se solidifie par refroidissement.
L » » demeure fluide.

B. — *Grains trempés dans une solution de saccharose à 3 % ; sable humecté par la même solution*

1 jour	S
2 jours	S pas entièrement solide
3 et 4 jours	S »
5 jours	L

C. — *Grains trempés dans une solution à 3 %* AzO^3Am ; *sable humecté aux mêmes solutions*

Pendant les 9 premiers jours, la gélatine ne montre aucun signe de liquéfaction, mais le 10e jour elle n'est plus ferme, le 11e jour elle est demi-fluide et le 12e jour tout à fait liquide.

(1) Voir plus haut le mémoire de Weis.

Deuxième série. — Autre orge anglaise. Trempe de 48 heures.

Avec A. . . . . Eau distillée
» B. . . . . 3 % AzO^3AzH^4
» C. . . . . 3 % asparagine

Germination pendant 5 jours.

A. — *Eau pure à la trempe*

Incubation	Solution humectant le sable		
	3 % AzO^3Am	3 % asparagine	Eau pure
18 heures.	S	L	L
42 »	S	L	L
66 »	S	L	L

B. — *Solution nitrale d'ammonium à la trempe et au germoir*

Pas de liquéfaction au bout du 10e jour.

C. — *Solution asparagine à la trempe et au germoir*

18 heures . . . . S
42 » . . . . S
66 » L

Troisième série. — Orge anglaise fine (1902). Trempe 48 heures. Solutions employées :

A . . . . 1 % AzO^3Am
B . . . . 3 % »
C . . . . 2 % asparagine

Dans tous les cas, le sable du germoir a été humecté avec de l'eau pure.

100 grains de chaque lot ont été broyés avec 6 grammes de sable, le mortier rincé avec 3 grammes de sable et le tout passé dans un flacon avec 20 centimetres cubes d'eau distillée ; on laisse digérer une heure et demie à la température ordinaire. On filtre et presse jusqu'à recueillir 16,5 cc. de liquide de chaque filtrat trouble. On prend des portions de 5 centimètres cubes ajoutées à 20 centimètres cubes de solution de gélatine thymolisée. On fait incuber et on repart comme précédemment.

Germination	Solution employées à la trempe						
	AzO^3Am à 1 %		AzO^3Am à 3 %		Asparagine à 2 %		Eau pure
	1	2	1	2	1	2	
19 et 43 heures			Tous solidifiés à 0				
66 heures	S	S	SR	SR	ST	ST	S
74 heures	S	S	STR	STR	ST	ST	S
90 et 100 heures	S	S	STR	STR	S visqueux		S
116 heures	S un peu visqueux		STR	STR	semi-fluide		S
742 heures	semi-fluide		S	S	à peu près fluide		S
166 heures	à peu près fluide		S	S	Liquides		S

S indique que la solidification a lieu à 0.
SR » » à la température de la chambre.
STR épaississement à la température de la chambre et solidification à 0.
T solidifié mais non ferme.

Il résulte de ces essais que la présence de matière azotée assimilable retarde et peut même empêcher la formation d'enzyme liquéfiant la gélatine, et, à ce point de vue, le nitrate d'ammonium est bien plus actif que l'asparagine. Il est probable que la sécrétion de l'enzyme protéolytique est comme celle de l'amylase, un phénomène de nécessité, l'effet retardateur des sels est beaucoup plus marqué à la trempe que pendant la germination et cela est dû sans doute au volume beaucoup plus grand de liquide absorbé pendant la trempe.

L'action retardatrice exercée par le saccharose est intéressante ; aucune explication ne peut être donnée actuellement mais il semble qu'elle montre la dépendance des divers enzymes.

Le fait que la sécrétion de l'enzyme protéolytique est due à la nécessité d'entretenir la vie, est démontré par des expériences de culture citées plus loin, et une preuve supplémentaire est fournie en faisant germer l'orge dans des conditions plus normales. Un certain nombre de grains, trempés

48 heures, sont plantés, *a* dans du terreau léger, et *b* dans du sable chimiquement purifié. Après deux jours, on fournit à chaque série la même quantité d'eau, et on enlève, après dix-sept jours, six plantes de chaque série. Celles de la série *a* ont une longueur de 130 millimètres, contre 110 millimètres pour *b*. Chaque lot est broyé dans un mortier avec du sable, et la pâte est ajoutée à 20 centimètres cubes de gélatine thymolisée.

Après 48 heures, la gélatine, pour *a*, se solidifiait à — 3°, tandis que, pour *b*, l'épaississement était faible ; après 42 heures, il y avait liquéfaction dans les deux cas. Il est évident que les plantes développées dans le sable, milieu exempt de matière azotée, renfermaient plus d'enzyme protéolytique que celles plantées dans le terreau.

Effet de l'asparagine et du nitrate d'ammonium sur l'action spécifique de l'enzyme protéolytique. — J'ai constaté que l'addition de nitrate d'ammonium ou d'asparagine à l'orge germant réduisait ou empêchait la production d'enzyme protéolytique, celui-ci étant déterminé d'après la liquéfaction de la gélatine. Il est possible que la non-liquéfaction soit due non pas à l'absence d'enzyme, mais à une influence exercée par les substances ajoutées sur l'action dont l'enzyme est susceptible. Or, Windisch et Schellhorn et Fernbach ont montré que divers acides ou bases exercent une influence de ce genre. On a donc cherché si la non-liquéfaction de la gélatine dans les cas indiqués était due à l'absence d'enzyme, ou bien si elle provenait d'une modification dans le mode d'action de cet enzyme.

Expérience I. — Orge trempée 48 heures. On laisse dans le sable humide 4 jours et on prend 4 lots de chacun 30 grains, lots broyés avec du sable et la pâte ajoutée à 20 centimètres cubes de gélatine thymolisée.

A deux échantillons on ajoute 1 centimètre cube de nitrate ammonium à 3 %
» » » d'asparagine à 3 %
» » » d'eau pure

On laisse à 40° et on refroidit à 0° chaque 1/2 heure.

Durée d'incubation	Nitrate ammonium	Asparagine	Eau
22 heures	S	S	S
46 »	S un peu visqueux	à peu près fluide	S
69 »	L	L	L pas tout à fait

L'asparagine se montre donc favorable, et l'effet du nitrate est à peine perceptible.

Expérience II. — Orge trempée comme précédemment, germination en tas de 5 à 7 centimètres sur un plateau au-dessus de l'eau, mais sans sable, retourné chaque deux jours. Au bout de six jours, on sépare les grains germés 75,3 % du total, et leur poids était de 68 grammes, 60 grammes de ces grains sont broyés avec 20 grammes de sable, le mortier rincé avec 10 grammes de sable et la pâte est additionnée de 300 centimètres cubes d'eau distillée à 15°. On laisse 2 heures en agitant à l'occasion. On filtre et des portions de 10 centimètres cubes sont ajoutées à 20 centimètres cubes de gélatine thymolisée.

Deux portions reçoivent 1 centimètre cube de nitrate d'ammonium à 1 %
» » » » à 3 %
» » » d'asparagine à 2 %
» » » d'eau pure

TABLE IV

Incubation	A nitrate à 1 %	B nitrate à 3 %	C Asparagine à 2 %	D Eau
14 heures	S	S	S	S
38 »	S	S	S	S
62 »	Semi fluide	Semi-fluide	Semi fluide	Semi-fluide
86 »	Tous à peu près fluides		B et D un peu moins	
13 »	Tous liquéfiés			

L'action spécifique des substances ajoutées est très légère et il semble bien que ces substances empêchent réellement ou réduisent la formation d'enzyme protéolytique.

Méthodes pour déterminer l'énergie protéolytique de la protéase.

J'ai employé jusqu'ici le procédé dont Windisch et Schellhorn se sont servis, mais il est loin d'être entièrement satisfaisant. La seule méthode à laquelle on puisse utilement s'adresser est celle d'autodigestion décrite par Windisch Elle consiste à faire incuber une infusion de malt et à déterminer l'activité protéolytique en dosant l'azote coagulable avant et après digestion, mais on n'obtient pas ainsi tout le travail effectué par l'enzyme ; il faudrait déterminer avant et après toutes les formes d'azote, ce qui est pratiquement impossible. J'ai donc cherché à modifier le procédé à la gélatine ; dans la marche indiquée par Windisch, on laisse constants la dose de gélatine et l'extrait de grains, et la durée d'incubation nécessaire pour arriver à la liquéfaction sert de mesure. J'ai laissé au contraire constantes, la dose de gélatine et la durée d'incubation et fait varier la quantité d'infusion. Cela se rapproche donc du procédé de Lintner pour le pouvoir diastasique. D'autre part, il est indispensable que la proportion de gélatine reste la même dans tous les essais.

Voici la marche à laquelle je me suis arrêté après de nombreux essais : On prépare d'abord de la gélatine thymolisée. 32 grammes de gélatine la plus fine sont dissous dans 368 grammes d'eau chaude, mesurés à 15°, on refroidit à 45° et on ajoute la moitié d'un blanc d'œuf, on mélange et chauffe lentement à 80-90°, température que l'on maintient 10 minutes, filtrer chaud sur papier, et quand le liquide est à 50-60°, on ajoute 2 grammes de thymol en poudre, on mélange bien pendant le refroidissement, et en flacons bouchés ce produit se conserve presque indéfiniment.

On prend 9 tubes contenant 6 centimètres cubes de gélatine thymolisée et placés dans l'eau à 40° ; le premier tube reste tel quel, et aux autres on ajoute respectivement 1-2-3 centimètres cubes, jusqu'à 8 centimètres cubes d'eau. Le dernier tube le plus dilué, reçoit 1 centimètre cube de l'infusion à essayer ; le 8e tube en reçoit 2 centimètres cubes. etc., et le premier qui n'a pas été additionné d'eau, reçoit 9 centimètres cubes de l'infusion. La concentration en gélatine est donc la même pour tous les tubes, et le volume total est de 15 centimètres cubes. On bouche au liège et on retourne deux fois pour bien mélanger.

Le tout est disposé pendant 20 heures dans une étuve à 40°, puis après ce temps refroidi rapidement à 15°, degrés maintenus pendant 1 heure Au début et au milieu de la période de refroidissement, on retourne encore les tubes, pour assurer une température uniforme. La plus petite dose d'infusion capable d'empêcher la solidification dans ces conditions est notée ; ce nombre divisé par 100 représentera le pouvoir protéolytique du malt ou de l'infusion. Nous indiquerons par P. P. (G) ce pouvoir ainsi déterminé

Exemple. — Malt pour ale. Le tube avec 5 centimètres cubes d'extrait est à peu près liquéfié, le tube avec 6 centimètres cubes est tout à fait liquide. On admet que le volume nécessaire serait 5,25 cc., car le n° 5 est beaucoup plus qu'à demi-fluide. On aurait donc pour P. P. (G) le nombre 19.

Quand on opère sur du malt vert, beaucoup plus actif, on fait un essai préliminaire et on recommence avec des volumes plus faibles. On peut commencer, par exemple, par 0,5 cc. et augmenter par 1/2 centimètre cube jusqu'à 4, 5 ou 6 centimètres cubes suivant le malt, mais on laisse toujours le volume de 15 centimètres cubes par tube On peut apprécier par fractions de 0,25 cc.

Préparation de l'extrait. a) *Malt touraillé.* — Farine fine et digestion de 1 heure 1/2 à 15°, dans quatre fois le poids d'eau, filtrer sur papier sec, jusqu'à limpidité parfaite et recueillir la moitié du volume d'eau employé.

b) *Malt vert.* — Broyé dans un mortier avec quatre fois son poids d'eau, la masse est passée dans un flacon, avec 1 centimètre cube de toluène par litre d'eau utilisée et on laisse digérer 24 heures à 15° en agitant à l'occasion. Terminer comme ci-dessus.

Autres essais relatifs à l'influence de l'azote soluble sur la formation de l'enzyme.

J'ai considéré comme désirable de vérifier à l'aide de la méthode précédente les résultats cités plus haut, quant à l'influence exercée par l'azote soluble sur la formation de l'enzyme protéolytique.

On a opéré sur des lots de 500 grammes de la même orge, et on les a trempés pendant 48 heures.

A.	dans l'eau distillée
B.	dans une solution à 1 % AzO^3Am
C.	» 3 % »

Chaque lot séparé du liquide est rapidement lavé à l'eau pure, égoutté et placé sur un plateau de zinc perforé au-dessus d'une couche d'eau. L'épaisseur du grain est de 6 à 7 centimètres.

Uu couvercle avec un revêtement de feutre empêchant la dessiccation et le germoir était placé dans un local à température Cte de 10°. La germination se fait normalement et, au bout de 10 jours, on arrive sensiblement au même résultat que dans les conditions pratiques.

A la fin du second jour, B était un peu moins avancé que A et C en retard marqué. Le neuvième jour, la plumule de A dépassait la demi-longueur, celle de B atteignait juste 1/2 et celle de C 1/3 environ. Au treizième jour, il n'y avait plus de différence sensible entre A et B, A étant cependant un peu plus avancé comme plumules et radicelles, tandis que B semblait un peu plus frais, C étant décidément en retard. On examine alors des échantillons de A B C, au point de vue du pouvoir protéolytique P. P. (G). Celui-ci atteint les valeurs suivantes :

		P. P. (G.)
A	1,75 cc.	57,1
B	2,0 cc.	50,0
C	9 cc. gélatine semi-fluide	10,0 environ

L'emploi de nitrate d'ammoniaque à la trempe a donc réduit le pouvoir protéolytique d'une façon très marquée, avec une concentration de 3 %.

Entre A et B, les écarts sont faibles. On a comparé alors A à la fin du treizième jour et B après quinze jours.

Après avoir séché les deux malts à 40°, on trouve comme pouvoir protéolytique :

A.	40	B.	15,3

Pour B on a étudié l'effet du fanage et du touraillage :

B	avant fanage	50
»	après »	28,5
»	après le séchage à 40°	15,3

De même on trouve pour A :

Malt vert	57.1
Noir fané et séché à 40°	25,0
Fané puis séché à 40°	40,0
Fané puis séché à 55°	33,3

L'enzyme s'affaiblit donc à mesure que la dessiccation se produit et que la température de touraillage s'élève.

Effet du gypse à la trempe.

Deux lots d'orge anglaise sont trempés, A dans l'eau distillée et B dans l'eau contenant 80 grains de gypse par gallon. La trempe dure 66 heures et on change l'eau deux fois, après 24 et 48 heures. On germe 11 jours. Il n'y a pas de différence sensible entre les plumules et les radicelles, mais le grain trempé dans l'eau gypseuse paraît plus sain. On passe les deux malts : une partie est étudiée telle quelle, le reste séché ensuite à 35-40°. Le pouvoir protéolytique du malt trempé à l'eau gypseuse est nettement plus faible.

Malts fanés

A	1,75 cc.	57 P. P. (G)
B	2 cc.	50 »

En laissant les infusions agir sur la gélatine toute la nuit, à une température plus basse, au lieu d'une heure à 15°, les écarts sont plus sensibles, car on trouve 33,3 pour A et 25 pour B.

Malts fanés et séchés à 35-40°

A	2 cc.	50 P. P. (G)
B	2,5 cc.	40 »

Développement de l'enzyme liquéfiant la gélatine au germoir.

L'orge est trempée 66 heures, avec deux changements d'eau, germée dans un germoir en miniature et on prend des échantillons successifs de malt vert :

Temps	Pouvoir protéolytique
Décuvage	moins de 10
3 jours	11,7
5 »	21,1
7 »	30,8
10 »	36,3

Malts du commerce.

On a opéré sur une série de malts du commerce, fabriqués avec de l'orge 1902, sauf le n° 9 provenant d'orge 1901.

Désignation	Humidité %	Protéine non coagulée %	D. diastasique Lintner	Acidité	Pouvoir protéolytique
N° 1. — Anglais	2,42	—	18	0,22	36,4
» 2. — Anglais	1,78	—	18,5	0,20	13,8
» 3. — Smyrne	2,64	—	23,0	0,20	40,0
» 4. — Smyrne	2,28	—	35	0,20	28,6
» 5. — France	2,90	—	43	0,20	33,3
» 6. — Californie	1,82	—	25	0,22	19,0
» 7. — Ambré	2,21	—	12,5	0,24	13,8
» 8. — Anglais	1,40	—	22,2	0,22	28,6
» 9. — Pale Ale	2,68	3,79	42,0	0,17	28,6
» 10. — Mild-Ale	3,64	—	24,0	0,17	36,4
» 11. — Stock Ale	4,14	3,90	55,0	0,15	36,4
» 12. — Pale Ale	5,38	3,98	31,0	0,19	26,6
» 13. —	3,19	3,72	43,0	0,22	30,8
» 14. — Mild-Ale	2,08	3,30	18,0	0,23	18,2

Il n'y a dans ce tableau aucune relation nette entre les divers chiffres. Il semble que les malts fortement touraillés aient un pouvoir protéolytique moindre et dans le n° 14, on peut rapprocher le faible taux de protéine non coagulable du pouvoir protéolytique bas. Mais on ne peut actuellement hasarder aucune conclusion.

Nature de l'enzyme — Weis, comme je l'ai indiqué plus haut, admet l'existence de deux enzymes protéolytiques, la peptase et la tryptase.

En comparant la méthode de liquéfaction de la gélatine, avec celle de l'autodigestion, j'ai obtenu des résultats qui semblent confirmer les vues de Weis. Je suis porté à croire que dans les essais avec croissance limitée, les deux enzymes sont modifiés différemment, c'est-à-dire que de la détermination de l'action peptique, on ne peut tirer aucune conclusion quant à l'effet trypsique ou inversement. Cette question sera d'ailleurs étudiée à nouveau.

Conclusion

D'après les travaux de Windisch et Schellhorn et de Weis et les miens propres, il est certain que de nouvelles recherches, soit au laboratoire, soit en pratique, sur les enzymes protéolytiques de l'orge germée, auront une grande importance pour le malteur et le brasseur Les fonctions de l'enzyme protéolytique paraissent associées à la vie de la cellule plus étroitement que celles de l'amylase. L'influence de la nature de l'orge, de la germination et du touraillage seront très intéressantes pour le malteur ; l'action de ces enzymes protéolytiques sur la cuve-matière peut être peu considérable, mais on ne peut pas la considérer comme négligeable.

Sur la dissolution des matières azotées du malt

Par **M. L. Pierre**

Le but de l'auteur était de déterminer d'abord les réactions mutuelles entre les phosphates primaires et secondaires de potasse et les divers sels existant dans les eaux, et ensuite d'appliquer les résultats de cette étude, comme correction, pour l'étude des infusions d'un même malt, faites avec des solutions salines diverses, en étudiant l'acidité de la teneur en azote.

En fait les deux parties de l'étude sont restées indépendantes, par suite du changement de réactif utilisé pour le dosage des phosphates neutres dans les infusions de malt, et d'autre part plusieurs autres questions sont venues se greffer sur l'objet primitif.

Réactions entre quelques sels et les phosphates primaires et secondaires de potasse.

Bicarbonate calcique. — Solution à 0,174 gr. CaO par litre. On dose l'acidité à la phénolphtaléine avec NaOH N/10 et l'alcalinité par SO^4H^2 N/20 en présence d'hélianthine.

On examine d'abord la manière dont se comporte la solution de bicarbonate calcique quand on la maintient 30 minutes à diverses températures. La solution était ensuite filtrée, le filtre lavé avec de l'eau à la même température et le filtrat complété à un volume connu.

Températures	15°	35°	50°	60°	70°	100°
Acidité apparente	3,5 c. c.	1 c. c.	0,3 c. c.	0 c. c.	0 c. c.	0 c. c.
Alcalinité apparente	15,5 »	15,4 »	15,1 »	5,9 »	3,9 »	2,8 »
CaO précipitée °/₀	0 »	1,2 »	2,8 »	62,1 »	74,8 »	81.7 »

Action du phosphate primaire de potasse. — Solution à 18,72 gr. P^2O^5 par litre, neutre à l'hélianthine, acidité de 20 centimètres cubes à la phénolphtaléine, 52,7 cc. soude N/10.

On emploie 20 centimètres cubes de cette solution avec 250 de celle de bicarbonate calcique. On opère comme précédemment, et les acidités réelles ci dessous ont été corrigées à l'aide du tableau précédent :

Températures	15°	35°	50°	60°	70°	100°
Acidité apparente	55,4 c. c.	52,7 c. c.	42 c. c.	40 c. c.	41,5 c. c.	42,1 c. c.
Acidité réelle	51,9 »	51,7 »	41,7 »	40 »	41,5 »	42,1 »
Alcalinité	16,1 »	15,0 »	11,5 »	9,5 »	6,5 »	6,2 »
CaO précipité °/₀	0 »	5,8 »	55,7 »	79,8 »	100 »	100 »
P^2O^5 précipité °/₀	0 »	1,1 »	9,3 »	10 »	9,3 »	9,1 »
Rapport $\frac{P^2O^5}{CaO}$ précipité	11 »	1,6 »	1,4 »	1,09 »	0,80 »	0,77 »

Le rapport $\frac{P^2O^5}{CaO}$ serait 2,53 pour le phosphate bicalcique et 0,84 pour le tricalcique. L'acidité diminue de 15 à 60° où elle atteint son minimum ; ensuite elle augmente légèrement jusqu'à 100°. Cet accroissement est dû à une précipitation de $CaCO^3$ comme on l'a vérifié. Le précipité est donc un mélange de phosphates di et tricalcique, et au-dessus de 60° il comprend aussi du $CaCO^3$. Joly et Sorel ont d'ailleurs montré qu'à 100°, le phosphate bicalcique se changeait en partie en acide phosphorique et phosphate tricalcique

Action du phosphate secondaire de potasse. — Solution à 9,309 gr. P^2O^5 par litre. Alcalinité à l'hélianthine de 20 centimètres cubes = 26,2 cc. SO^4H^2 N/20. Même marche que précédemment.

Températures	15°	35°	50°	60°	70°	100°
Acidité réelle	10 c. c.	9,2 c. c.	8,7 c. c.	8,5 c. c.	7,5 c. c.	2,9 c. c.
Alcalinité	39,8 »	32,8 »	31,2 »	30,5 »	29,5 »	29,5 »
CaO précipitée °/₀	5,6 »	65,3 »	92,0 »	100 »	100 »	100 »
P^2O^5 précipité °/₀	1,8 »	18,3 »	20,5 »	17,3 »	16,7 »	26,7 »
Rapport $\frac{P^2O^5}{CaO}$ précipité	1,25 »	1,20 »	0,95 »	0,73 »	0,71 »	0,71 »

On constate encore la présence de $CaCO^3$ dans les précipités formés entre 60 et 100.

La précipitation de CaO et de P^2O^5 est beaucoup plus forte qu'avec le phosphate acide ; on remarquera que l'on obtient à chaque température des solutions avec une acidité notable. Ce fait s'explique par la transformation partielle du phosphate secondaire en primaire et bicarbonate de K, sous l'influence de CO^2 en excès. Cette transformation a été signalée par divers auteurs (Fernet, Heidenheim et Lothar Meyer, Prior).

Action d'un mélange de phosphates primaire et secondaire. — On emploie pour 250 centimètres cubes de la solution de bicarbonate, 20 centimètres cubes de chacune des solutions de phosphates précédentes.

Températures	15°	35°	50°	60°	70°	100°
Acidité réelle	62,2 c. c.	62,0 c. c.	51,1 c. c.	47,3 c. c.	47,1 c. c.	46,5 c. c.
Alcalinité	39,6 »	38,3 »	30,5 »	30,3 »	30,6 »	30,6 »
CaO précipité °/₀	3,5 »	6,7 »	80,7 »	100,0 »	100,0 »	100,0 »
P^2O^5 précipité °/₀	0,7 »	0,8 »	7,1 »	7,4 »	6,1 »	6,1 »
Rapport $\frac{P^2O^5}{CaO}$ précipité	1,93 »	1,55 »	1,12 »	0,94 »	0,77 »	0,77 »

On a constaté encore la présence de $CaCO^3$ dans les précipités formés au-dessus de 60°.

Les acidités réelles sont supérieures à celles obtenues avec le phosphate primaire seul. Il se produit donc, même en présence du phosphate primaire, une transformation partielle du phosphate secondaire ou primaire sous l'influence de CO^2 en excès.

Ce cas répond à celui du brassage et explique pourquoi la neutralisation de l'acidité d'un malt par une eau calcaire, nécessite toujours une dose de bicarbonate de chaux supérieure au chiffre théorique.

Essais avec le sulfate de chaux. — Solution à 0,18 SO^4Ca par litre

Le phosphate primaire n'exerce aucune action, quelle que soit la température.

Quant au phosphate secondaire à raison de 20 centimètres cubes de la solution à 9,309 gr. P^2O^5 par litre pour 250 centimètres cubes de la solution à 0,18 de $CaSO^4$, il donne :

Températures	15°	35°	50°	60°	70°	100°
Alcalinité	23,1 c. c	21,6 c. c.	18,7 c. c.	18,7 c. c.	18,7 c. c.	18,7 c. c.
CaO précipité	25,5 »	80,2 »	100,0 »	100,0 »	100,0 »	100,0 »
P^2O^5 précipité °/₀	4,5 »	9,2 »	21,6 »	21,6 »	21,6 »	21,6 »
Rapport $\frac{P^2O^5}{CaO}$ précipité	1,78 »	1,15 »	0,92 »	0,92 »	0,92 »	0,92 »

C'est donc l'essai qui donne la plus forte élimination de CaO et de P^2O^5.

Mélange des deux phosphates et sulfate de chaux.

Températures	15°	35°	50°	60°	70°	100°
Acidité	53,5	53,0	53,0	51,2	49,0	49,0
Alcalinité	25,5	25,3	22,5	21,2	21,0	21,0
CaO précipité °/₀	—	—	34,0	68,1	100,0	100,0
P^2O^5 précipité °/₀	—	—	2,5	3,9	4,5	4,5
Rapport $\frac{P^2O^5}{CaO}$ précipité	—	—	2,2	1,73	1,34	1,34

La présence de phosphate primaire retarde donc notablement les précipitations de CaO et de P^2O^5.

En somme, l'acidité la plus forte est donnée à froid par la solution de bicarbonate calcique et au-dessus de 35° par $CaSO^4$. C'est la solution de bicarbonate calcique qui donne l'élimination de CaO et de P^2O^5 la plus forte.

Etant donnée l'influence retardatrice du phosphate primaire sur les réactions précédentes, on peut prévoir que pour une même dose de P^2O^5 total, la nature d'une eau aura d'autant plus d'action sur l'acidité ou l'alcalinité d'un moût que le malt sera plus riche en phosphate secondaire et plus pauvre en primaire.

Expériences sur les infusions de malt froides.

On fait infuser 100 grammes de farine de malt avec 500 grammes d'eau, et on dose sur le filtrat, acidité (phénolphtaléine de soude N/10), alcalinité (resazurine et acide SO^4H^2 N/20), azote total, azote non coagulé par ébullition de 2 heures au bain-marie (on complète au volume initial et on dose l'azote sur une partie du filtrat).

On a employé les infusions suivantes :

I. — Eau distillée, filtrée après 1 heure.
II. — » » » » 1 » et abandonnée 5 heures après filtration à la température ordinaire.
III. — » » » » 1 » » 12 » » » » »
IV. — Infusion avec une solution de fluorure de potassium pur à 1 gramme par litre, filtrée après 5 heures.
V. — Infusion à l'eau distillée, filtrée après 5 heures.
VI. — Infusion avec une solution de tannin à 0,5 °/₀, filtrée après 5 heures.

	I	II	III	IV	V	VI
Acidité	48,2 c. c.	48,2 c. c.	49,5 c. c.	53,6 c. c.	61,3 c. c.	61,3 c. c.
Alcalinité	27,7 »	20,7 »	19,4 »	19,1 »	18,7 »	18,8 »
Azote total	0,364 gr.	0,364 gr.	0,364 gr.	0,419 gr.	0,437 gr.	—
» non coagulable	0,280 »	0,280 »	0,293 »	0,322 »	0,334 »	—
» coagulable	0,084 »	0,084 »	0,071 »	0,097 »	0,103 »	—

La solution de fluorure de potassium employée était neutre à l'hélianthine et à la phénolphtaléine. L'acidité montre que la dose de phosphates primaires augmente avec la durée d'infusion et l'accroissement se produit aux dépens des phosphates secondaires. C'est pourquoi dans I, II, III, la somme acidité et alcalinité reste constante :

Dans les infusions IV, V, VI, filtrées après 5 heures, il n'en est plus de même, et il y a dissolution de phosphates primitivement insolubles du malt, de telle sorte que la dose de phosphates secondaires reste à peu près constante. J'ai constaté d'ailleurs par des essais spéciaux avec du phosphate primaire de potassium et du phosphate tricalcique purs, que la solubilité de ce dernier augmentait avec la dose de phosphate primaire.

On voit aussi que l'acidité d'une infusion filtrée après 1 heure, n'augmente pas quand on la laisse 5 heures à la température ordinaire.

L'acidité des infusions de malt ne peut guère s'expliquer par une lente dissolution de principes acides.

En effet, si l'on infuse 10 grammes de farine de malt avec 75 centimètres cubes d'eau froide filtrée après 5 heures (A).

» » 10 grammes de farine de malt avec 75 centimètres cubes d'eau bouillante refroidie rapidement et filtrée après 8 heures (B).

On trouve en centimètres cubes de NaOH N/10 :

A	72,1 c. c.
B	48,2 »

L'eau bouillante ayant une action fortement retardatrice, on peut penser à une action enzymatique ou microbienne.

Si l'acidité augmentait par suite d'une action diastasique, l'infusion au tannin devrait l'empêcher et on devrait avoir dans l'essai VI une acidité moindre qu'avec l'eau (V) ce qui n'est pas le cas.

D'autre part, KFl, antiseptique pour les bactéries, est plutôt accélérateur pour les diastases, et l'expérience IV montre qu'avec KFl, il y a une réduction notable d'acidité.

Pour confirmer cet essai, on a repris l'action de KFl de la façon suivante : 50 grammes de malt non broyé ont macéré 30 minutes dans une solution de KFl à 5 grammes par litre. On décante, lave à l'eau bouillie, et on passe au moulin stérilisé à l'alcool. On fait ensuite infuser la farine dans 400 centimètres cubes d'eau bouillie et refoidie et on filtre après 3 heures (C).

On a opéré de même sur un deuxième échantillon de 50 grammes du même malt, mais en remplaçant par de l'eau distillée la solution de KFl (D) et en faisant macérer dans cette même eau.

Dans le premier cas, on a éliminé la plus grande partie des bactéries à la surface des grains ; dans le second, on a conservé toutes les bactéries. On trouve °/₀ grammes de malt :

	C	D	
Après 3 heures	13,6 c. c.	21,5 c. c.	NaOH N/10
» 13 »	18,1 »	26,2	

Il y a donc une action microbienne, probablement une fermentation lactique.

Si l'on revient aux essais I-II-III, etc , on voit que la quantité d'azote dissous augmente avec la durée d'infusion, mais le rapport de l'azote coagulable ou non coagulable est sensiblement le même.

Action du phosphate primaire et du phosphate secondaire de potassium sur la dissolution des matières azotées du malt.

On a comparé la dose d'azote soluble, coagulable ou non pour un même malt à diverses températures, avec de l'eau pure, une solution de phosphate primaire (20 centimètres cubes d'une solution à 18,72 gr. P^2O^5 par litre, avec 180 centimètres cubes d'eau, complétée à l'eau à 450 grammes pour 50 grammes de malt), une solution de phosphate secondaire (20 centimètres cubes d'une solution à 9,309 gr. P^2O^5 par litre avec 180 centimètres cubes d'eau, complétée à 450 grammes avec de l'eau pour 50 grammes de malt), infusion d'une heure.

Eau distillée

	15°	35°	50°	60°	70°	80°	100°
	Grammes	Grammes	Grammes	Grammes	Grammes	Grammes	Grammes
Azote total	0,374	0,425	0,458	0,496	0,424	0,336	0,288
» non coagulable.	0,280	0,313	0,386	0,440	0,410	0,336	0,288
Phosphate primaire							
Azote total	0,438	0,515	0,584	0,616	0,520	—	0,344
» non coagulable.	0,358	0,409	0,529	0,584	0,512	—	0,344
Phosphate secondaire							
Azote total	0,424	0,496	0,520	0,552	0,432	—	0,304
» non coagulable.	0,320	0,368	0,448	0,512	0,422	—	0,304

La présence du phosphate primaire favorise donc beaucoup la dissolution de matières azotées, et l'accroissement est surtout sensible vers 60°, température du maximum d'azote total dissous.

Le phosphate secondaire augmente aussi l'azote dissous, mais moins que le primaire ; pour les températures inférieures à 50°, l'augmentation porte en partie sur l'azote coagulable.

Influence du bicarbonate calcique, du sulfate de chaux et du chlorure de sodium.

Dans tous les essais, l'infusion est faite avec 60 grammes de farine de malt, 300 centimètres cubes d'eau pendant 1 heure, on refroidit à 15° et complète à 360 grammes avec de l'eau.

1. — Eau distillée (témoin)
2. — Solution de bicarbonate calcique (0,174 gr. CaO par litre)
3. — » de SO^4Ca (0,180 SO^4Ca par litre)
4. — » de NaCl (0,180 NaCl par litre)

On a dosé sur chaque filtrat, acidité, alcalinité, azote total, azote coagulable ou non, enfin le pseudo-azote amidé par la méthode de Sachse. Tous les résultats sont rapportés à 100 grammes de malt. Acidité en centimètres cubes de soude N/10.

Températures	Acidité				Azote non coagulable en milligrammes			
	Eau	$Ca(CO^3H)^2$	SO^4Ca	NaCl	Eau	$Ca(CO^3H)^2$	SO^4Ca	NaCl
15°	47,5	43,0	46,1	47,5	311	299	317	336
35°	60,0	52,5	57,0	60,1	389	375	401	411
47°	66,5	57,0	65,0	65,5	446	436	464	470
52°	73,0	59,5	70,8	73,4	525	465	502	551
57°	79,5	59,5	74,0	79,5	575	495	565	591
62°	79,5	58,0	74,1	79,3	560	473	549	575
68°	71,0	56,0	66,1	71,0	465	435	455	480
75°	67,0	48,0	53,1	66,1	396	388	395	397

Le fait le plus remarquable dans tous ces essais est le parallélisme complet entre l'acidité et l'azote non coagulable et il se manifeste surtout nettement quand on construit des courbes représentant l'azote non coagulable en fonction de l'acidité.

L'accroissement de l'acidité ou de l'azote non coagulable est beaucoup moins rapide avec le bicarbonate calcique qu'avec l'eau distillée, mais il faut se rappeler que, dans ce cas, la précipitation de P^2O^5 est maxima entre 50 et 60° — il y a constamment moins d'azote non coagulable en présence de bicarbonate calcique

Pour le sulfate de chaux, on a plus d'azote non coagulable au-dessous de 50° et moins au dessus de cette température en comparant à l'eau distillée.

Enfin le chlorure de sodium donne le maximum d'azote non coagulable.

Dans tous ces essais, le maximum absolu d'azote non coagulable et d'acidité se trouve entre 57 et 62°.

Influence du procédé de brassage. On a fait 4 essais d'infusion, et

1° Eau distillée
2° Bicarbonate calcique
3° Sulfate de chaux
4° Chlorure de sodium

en mélangeant 50 grammes de farine de malt avec 200 centimètres cubes d'eau à 45° et après station de 30 minutes à 45°, on monte de 1° par minute jusqu'à 75°, station de 1 heure, puis refroidir à 15° et compléter à 450 grammes et filtrer.

En même temps, on a employé un procédé de décoction. On pèse dans deux vases A et B 25 grammes de farine de malt et 100 centimètres cubes d'eau à 45°, station 30 minutes, et chauffer de 1° par minute jusqu'à 70°, on maintient A à cette température et on chauffe B de 1° par minute jusqu'à ébullition qu'on maintient 5 minutes, on refroidit alors rapidement à 80° et on vide dans A, en rinçant avec un peu d'eau chaude de façon à obtenir 75° en A, on maintient ce degré 30 minutes et on refroidit puis complète à 450 grammes. Résultats rapportés à 100 grammes de malt (essai V).

	I	II	III	IV	V
Acidité	102,4	74,4	91,2	101,1	95,2
Alcalinité	19,2	24,8	10,8	20,2	24,8
Azote total (milligrammes) . . .	537	504	568	592	505
» non coagulable	520	480	547	584	497

Le procédé par décoction a donné un mout moins acide et moins riche en azote que ceux d'infusion, sauf toutefois celui à l'eau calcaire. On peut attribuer cette réduction à l'ébullition d'une partie de la masse, qui a entravé l'acidification bactérienne et la solubilisation des matières azotées.

MÉTHODE D'ANALYSE SPECTROSCOPIQUE DES MATIÈRES COLORANTES

D'après J. Formánek

L'identification des matières colorantes en nature ou fixées sur une fibre, directement ou par l'intermédiaire d'un mordant, est un problème analytique assez difficile à résoudre.

Nous avons déjà eu l'occasion d'en parler, il y a bien des années (1), et de souhaiter qu'une nouvelle méthode fit son apparition pour faciliter au chimiste coloriste un travail des plus ingrats

La méthode d'analyse spectroscopique, perfectionnée par M. J. Formánek, de Prague, constitue un progrès sérieux et méritait, par cela même, d'être exposée avec quelques détails.

A vrai dire, la méthode n'est pas absolument nouvelle et avait déjà été préconisée de divers côtés (2), mais pour différentes raisons elle n'avait pas trouvé de nombreux adeptes.

Cela tenait, en partie, à l'imperfection des appareils employés, et surtout à ce que les spectres d'absorption observés par un premier observateur et rapportés soit à une échelle arbitraire ou seulement aux lignes principales de Fraunhofer se trouvaient être, par le fait même, de peu de valeur pour un deuxième observateur ne possédant pas le même appareil et la même graduation.

Surtout, il manquait un système permettant de retrouver, d'après la forme du spectre d'absorption et la position des bandes, le colorant correspondant.

C'est ici que commence, avant tout, le travail de M. Formánek qui a analysé systématiquement quelques centaines de colorants et a réuni les résultats dans un livre publié en 1900 (3)

Bien entendu, la méthode spectroscopique ne supplante pas les anciennes méthodes analytiques : séparation en colorants acides et basiques, essais de teinture, analyse par capillarité, réduction au sel d'étain, à la poudre de zinc et ammoniaque, etc., etc., elle vient les compléter et dans des cas, où ces réactions chimiques faisaient défaut, elle permet, très souvent, de se prononcer avec une certitude absolue.

L'analyse spectroscopique des matières colorées repose sur les principes suivants :

1° Les spectres d'absorption des matières colorantes se présentent sous des formes bien définies et caractéristiques ;

2° Chaque matière colorante (il ne s'agit ici que d'individus chimiques) donne une ou plusieurs bandes d'absorption à forme et position invariables, quand on emploie le même dissolvant ;

3° Ces spectres d'absorption sont modifiés par addition de réactifs chimiques : acides ou alcalis additionnés à la solution du colorant. Ces modifications sont également caractéristiques.

Nous avons supposé, dans ce qui précède, que le lecteur connaissait les éléments de la spectroscopie.

Il saura donc qu'un faisceau de lumière blanche traversant un prisme est décomposé en donnant un spectre coloré allant du rouge au violet. Si, dans le trajet des rayons blancs, on intercale, avant qu'ils ne tombent sur le prisme, une solution de matière colorante, suffisamment diluée pour n'absorber qu'une partie des rayons, on n'apercevra plus un spectre continu comme avant, mais celui-ci sera partagé par des bandes ou raies noires de position et d'étendue variables, selon la nature du colorant et la concentration de ses solutions.

C'est de ces bandes d'absorption qu'il vient d'être question.

Voici donc comment on procèdera pour l'analyse d'une matière colorante.

On dissoudra celle-ci dans un solvant approprié : eau, alcool éthylique ou amylique, qui sont les solvants employés par l'auteur dans ses tables, mais, le cas échéant, aussi l'acide acétique glacial, l'acide sulfurique concentré, l'aniline, etc.

La dissolution est mise dans une éprouvette ordinaire d'un diamètre d'environ 12 millimètres et appliquée devant la fente d'un bon spectroscope muni soit d'un appareil de mesure, soit d'une échelle donnant les longueurs d'onde, ou d'une lunette à réticule se déplaçant sur une graduation arbitraire mais dont le rapport avec les longueurs d'ondes est connu.

On diluera la dissolution avec le solvant employé jusqu'à ce qu'on obtienne des bandes ou raies nettes et susceptibles d'être mesurées,

(1) E. Grandmougin. — *Mon. Scientif.*, 1894, p. 28.
(2) Voir par exemple, l'*Agenda du chimiste*, année 1886.
(3) *Spektralanalytischer Nachweis künstlicher organischer Farbstoffe von J. Formánek*, Berlin, Springer, 1900. Voir aussi : *L'analyse spectroscopique*, par M. J. Pokorny ; *Bull. Soc. Ind. Mulhouse*, 1902, p. 245.

La forme de la bande d'absorption ou des bandes, s'il y en a plusieurs, est caractéristique pour le groupe et sera noté avant tout.

Puis on procédera à la mesure des positions des raies d'absorption en commençant par les plus faibles et en diluant pour diminuer l'intensité des plus foncées, de façon à les obtenir suffisamment étroites pour une détermination rigoureuse.

La mesure s'effectue soit par lecture directe, s'il y a une échelle photographique, visible dans l'appareil, ou en déplaçant la lunette avec son réticule jusqu'à ce que le croisement des fils coïncide avec la partie la plus obscure de la bande d'absorption.

La solution colorée est maintenant divisée en quatre parties, dont une reste intacte comme type, la seconde est additionnée d'acide nitrique [1] dilué de 1 : 5, la troisième d'ammoniaque 1 : 5, la quatrième, enfin, de potasse caustique 1 : 10.

On notera les virements de nuances, s'il y en a, ainsi que les nouveaux spectres en résultant.

Il n'y a plus qu'à chercher maintenant, dans le livre de l'auteur, d'abord le groupe spectroscopique auquel le colorant appartient, puis celui-ci trouvé, parcourir les tables, où sont consignés les colorants, pour voir à quel colorant correspondent les réactions et chiffres trouvés.

Evidemment, il est de première nécessité que ce colorant se trouve dans les tables de l'auteur ou, comme l'ouvrage date déjà d'un certain temps, dans des tables tenues à jour par l'observateur spectroscopique et dans lesquelles il consigne toutes les observations concernant les nouveaux colorants paraissant sur le marché.

Il est bien certain que l'expérience et l'habitude jouent ici, comme ailleurs, un rôle prépondérant, et qu'un observateur un peu rompu reconnaîtra directement, à la forme ou la position du spectre, tel ou tel colorant.

Une autre condition essentielle est encore, évidemment, l'obtention d'un spectre d'absorption suffisamment net et précis pour pouvoir être caractérisé.

Un certain nombre de matières colorantes ne fournissent pas de spectres employables, tels sont certains jaunes, bruns, noirs etc. qu'on ne peut caractériser de cette façon.

En général, plus une matière colorante est vive et plus son spectre sera net, ainsi les colorants dérivés du triphénylméthane : verts, bleus, rouges, les phtaléines, éosines et rhodamines, les oxazines et acridines, les alizarines en solution alcaline ou sulfurique (avec ou sans addition d'acide borique) donnent des spectres d'absorption excessivement nets.

Les couleurs neutres fournissent ou des bandes larges peu nettes ou une absorption de toute une partie du spectre n'étant pas susceptibles de mesure.

Le cas est, évidemment, plus complexe quand il s'agit d'un mélange de matières colorantes. Et, à ce sujet, il n'est peut-être pas inutile de remarquer, qu'un bon nombre de produits commerciaux ne sont pas des individus chimiques, mais des produits plus ou moins nuancés selon les besoins de l'industrie.

Si le mélange est composé, par exemple, d'un bleu et d'un jaune, ces deux matières colorantes donnant des bandes d'absorption très distantes l'une de l'autre, celles-ci apparaîtront nettement à leur place déterminée et les couleurs pourront, après mesure, être immédiatement identifiées. Il en est tout autre quand on a entre les mains un mélange de bleu méthylène et de violet cristallisé, pour prendre un exemple pratique.

Les spectres d'absorption de ces colorants étant très voisins, on n'aperçoit pas quatre bandes distinctes (chaque colorant pris isolément en fournit deux), mais seulement trois, deux des bandes voisines des deux colorants s'unissant en une à position intermédiaire.

Mais, en ce cas, l'addition d'un réactif approprié peut décolorer ou modifier l'un des colorants, de sorte que l'autre, non modifié, apparaît avec ses raies caractéristiques.

En général, un arrangement anormal des bandes d'absorption fera supposer un mélange et nécessitera un examen plus approfondi.

Comme d'habitude, on se rendra compte si l'on a affaire à un mélange ou non, en saupoudrant un peu du produit à essayer sur du papier à filtrer mouillé. D'après l'aspect des traces laissées, on conclura à l'homogénité du produit ou l'on y verra le mélange.

Le cas échéant, on se servira de la différente solubilité des matières colorantes dans divers solvants, pour les séparer.

Ainsi, dans un mélange de bleu de Nil et de violet d'aniline, on pourra extraire ce dernier par l'alcool amylique et l'identifier, puis, caractériser le bleu de Nil dans le résidu.

Il ne faut pas oublier non plus, qu'en règle générale, on ne mélange que des colorants de même nature : colorants basiques d'une part, colorants acides de l'autre.

L'un des composants du mélange étant reconnu avec certitude, on saura déjà par cela même, dans quel groupe de colorants il faut chercher l'autre et lesquels se trouvent ainsi exclus.

---

(1) L'acide chlorhydrique 1 : 5 agit de même. La potasse est préférable à la soude pour les liqueurs alcooliques.

Nous croyons inutile de donner plus de développements à cette partie qui comporte beaucoup d'expérience personnelle.

Un autre cas excessivement intéressant est l'analyse des tissus colorés. Et l'on peut dire qu'ici l'analyse spectroscopique est appelée à rendre de grands services aux coloristes obligés de découvrir, sur de minuscules fragments de tissus, la nature des colorants ayant servi à les teindre.

La condition principale est d'obtenir des solutions appropriées en démontant le tissu avec divers dissolvants.

M. Formánek préconise, avant tout, un traitement à l'alcool à 50 %, puis, celui-ci ne se colorant plus, avec l'acide acétique à 90 %, enfin, pour des teintes encore plus résistantes, un mélange de parties égales d'aniline et d'acide acétique.

Rien n'empêche cependant d'employer encore d'autres agents, une solution de carbonate de soude, l'aniline, l'acide sulfurique concentré, etc., si l'on possède les spectres de comparaison dans ces dissolvants.

Par ce traitement, on arrive déjà à une certaine séparation. Ainsi, d'un tissu teint en bleu méthylène et violet d'aniline sur mordant de tannin, l'alcool extraira, de préférence, le violet, l'acide acétique, le bleu, et il sera assez facile de caractériser ces deux matières colorantes.

Dans un bleu cuvé remonté avec une couleur d'aniline, celle-ci passera dans la solution alcoolique et pourra y être caractérisée, tandis que l'indigo, restant sur la fibre, pourra être mis en solution par l'acide acétique glacial, etc.

Nous pourrions multiplier, à volonté, des exemples de ce genre qui se présentent journellement.

Le grand avantage de la méthode spectroscopique est de permettre de faire l'analyse du plus petit fragment de tissu coloré, car il suffit d'obtenir une solution donnant un spectre caractéristique pour pouvoir obtenir un résultat. Et des solutions très diluées donnant déjà des spectres, il faudrait une malchance extraordinaire pour ne pas réussir de cette façon.

On voit, par ces exemples, les nombreux avantages découlant de la nouvelle méthode d'analyse et les nombreuses applications dont elle est susceptible.

Le fabricant de matières colorantes l'emploiera pour contrôler la pureté de ses colorants et pour suivre l'avancement d'une réaction, ou la transformation d'un produit coloré ; le chimiste-coloriste, pour identifier les matières colorantes qui lui sont présentées sous divers noms par les différentes maisons et qui sont, bien souvent, identiques, ou pour examiner des échantillons imprimés ou teints de la concurrence, de façon à les reproduire le plus exactement possible ; l'analyste, lors de l'examen de denrées alimentaires : sucres, sirops, jouets et autres objets colorés, pour y déceler les matières colorantes.

Quant à l'exécution de la méthode, il faut disposer, avant tout, d'un spectroscope, avec un prisme en flint d'une dispersion moyenne, soit à vision directe, soit à trois branches, mais, en tous les cas, muni d'un dispositif de mesure. Celui-ci peut être, comme dans l'appareil à vision directe, ou bien une graduation avec les longueurs d'onde, ou une lunette avec réticule mobile sur une division.

M. Formánek se sert d'une échelle arbitraire, dont la division 10 correspond à la ligne jaune du sodium, ou la raie D de Frauenhofer. Comme ses tables se rapportent à cette unité, on fait bien de prendre un instrument gradué de même.

Pour jauger l'instrument, on déterminera la position des raies de Frauenhofer ainsi que celles des spectres d'émission de certains métaux, puis on porte les chiffres lus sur la graduation de l'instrument comme abcisses, et les longueurs d'onde correspondantes comme ordonnées et l'on réunit les points ainsi obtenus par une courbe, qui doit être absolument régulière.

A l'aide de celle-ci, l'on peut déterminer, pour n'importe quel chiffre de la graduation, la longueur d'onde correspondante, ce qui permet de se servir aussi d'instruments différents de celui de M. Formánek, l'auteur donnant dans ses tables, en dehors des chiffres de son instrument, toujours la longueur d'onde correspondante.

Voici, par exemple, pour quelques raies de Frauenhofer, le rapport entre les longueurs d'onde et les divisions de l'appareil Formánek :

	C	α	D	E	b'	F	G
Division :	7,89	8,69	10,00	12,85	13,35	15,48	20,67
Longueur d'onde :	656,3	627,8	589,6	527	518,3	486,1	430,8

L'éclairage de la solution colorée se fera à l'aide d'un bec Auer placé à environ 15 centimètres de la fente de l'appareil.

La solution de matière colorante se trouve dans une éprouvette, en verre ordinaire, qui est placée dans un support à ressort, tout près de la fente.

On dilue la solution jusqu'à ce que le spectre obtenu soit absolument net, puis on en détermine la forme, c'est-à-dire le nombre de bandes leur position relative et l'intensité caractéristiques pour le groupe, puis enfin, la position à l'aide de l'échelle.

On cherchera d'abord parmi les colorants de la nuance en question le groupe, puis, dans les tables, le colorant donnant les mêmes positions de bandes et les mêmes réactions.

Dans certains cas, la détermination en solution aqueuse est suffisante, sinon, il faut avoir recours à l'examen en solution alcoolique ou autres solutions.

Il est évidemment aussi tout indiqué de procéder comparativement. c'est à-dire de voir si le colorant que l'on a trouvé se comporte absolument comme un type d'origine certaine.

Quant à la nuance du colorant, c'est évidemment une affaire d'appréciation, et ici, les tables de l'auteur sont un peu empiriques.

En général, les bandes d'absorption d'un colorant se trouvent dans la partie du spectre complémentaire à sa couleur. Ainsi, un rouge absorbera dans le vert, un violet dans l'orangé, un jaune dans le bleu, etc., etc.

Mais bien des colorants donnent des bandes disséminées sur un assez grand espace : comme les alizarines, par exemple, en solution alcaline ou sulfurique.

Ici la classification de l'auteur est un peu arbitraire, et il faut une certaine routine pour se retrouver.

Celle-ci ne s'acquiert que par l'expérience et une pratique prolongée.

Nous ne pouvons que recommander à nos lecteurs d'étudier la méthode de M. Formánek, ainsi que son livre, persuadés qu'ils y trouveront, comme nous, intérêt et profit.

SUR LA PRÉSENCE DE LA LÉCITHINE DANS LES PEPINS DE RAISINS ET DANS LES VINS

Par MM. **J. Weirich** et **G. Ortlieb**.

En analysant des vins de diverses provenances, notre attention fut portée sur un vin doux dont la teneur en phosphore dépasse de beaucoup la quantité normale constatée jusqu'à ce jour. Ce vin, garanti pur et originaire de l'île de Thyra, des Cyclades, contient 0,095 % d'acide phosphorique (P^2O^5).

Un vin de même provenance, et plus âgé, a donné à l'analyse 0,092 % de P^2O^5.

Par comparaison, nous donnons ci-après la teneur moyenne en acide phosphorique de quelques vins doux :

Vin doux grec	0,053 %	P_2O_5
Malaga doux	0,040 à 0,049	»
Tokay	0,02 à 0,06	»

D'après Fischer (1), les vins de Tokay renferment 0,023 à 0,041 P^2O^5.

Après que Schulze et Likiernik, ensuite Schlagdenhaufen et Reeb, et en dernier lieu Posternak, eurent démontré la présence de la lécithine ou d'autres composés organiques du phosphore dans les graines d'un grand nombre de plantes, nous nous demandâmes si les pepins de raisins mûrs ne renferment pas également des composés organiques du phosphore dont une partie passerait dans le vin lors de la fermentation du moût, et cela proportionnellement à la quantité d'alcool produit. En effet, l'examen comparatif d'un grand nombre d'analyses de vins nous montre que la quantité de phosphore et d'azote augmente si la quantité d'alcool augmente et inversement.

Pour résoudre la question du phosphore organique dans les vins, nous nous servîmes du vin de Thyra, cité plus haut, et qui contient une si forte dose de phosphore.

Avant de passer à l'examen du vin même, il parut utile de déterminer d'abord la nature du phosphore, organique ou inorganique, dans les pepins des raisins qui servent à la préparation de ce vin. A cet effet, les pepins soigneusement lavés, séchés et pulvérisés, furent traités d'après la méthode Schulze (2), d'abord à l'éther, puis à l'éther de pétrole et finalement à l'alcool absolu à une température de 45 à 50°.

Contrairement aux indications de Schulze, on put constater la présence du phosphore dans les extractions faites à l'éther et à l'éther de pétrole, opérations qui ont pour but d'enlever aux pepins l'huile et les graines.

Les pepins donnent à l'analyse 2,51 % de cendres, dont 0,5475 gr. de $Mg^2P^2O^7$, soit 0,3488 % d'acide phosphorique (P^2O^5).

Après extraction, les pepins renferment encore 0,5035 % $Mg^2P^2O^7$, soit 0,3210 % P^2O^5.

(1) *Jahresbericht der U. A. der Stadt Breslau.*
(2) *Zeitschrift für physiologische Chemie,* 1891, page 406.

La différence de 0,044 gr. $Mg^2P^2O^7$ entre les deux résultats obtenus devait donc se retrouver dans les cendres des extraits réunis obtenus avec l'éther et l'alcool.

Nous trouvâmes, en effet, dans les extraits de 100 grammes de pepins 0,0397 gr. $Mg^2P^2O^7$ dont 0,0347 reviennent à l'extrait alcoolique et 0,005 $Mg^2P^2O^7$ à l'extrait éthérique. Ces résultats multipliés par le facteur 7, 2, indiquée par Hoppe-Seyler, donnent 0,2858 gr. de lécithine (stéarique ou oléique) dans 100 grammes de pepins.

Sur cette quantité 0,2498 grammes reviennent à l'extrait alcoolique
et 0,0360 » » » éthérique (1)

D'après la méthode de Schlagdenhaufen et Reeb, qui traitent la matière au bain-marie et dans un appareil à extraction avec de l'éther de pétrole et avec de l'alcool bouillants, on trouve moins de phosphore organique dans les solutions. Il est probable qu'une partie des composés organiques du phosphore est décomposée par la température dépassant 50° C.

Après avoir constaté la présence d'un composé organique du phosphore dans les pepins de raisins, nous abordâmes la seconde question : Est-ce qu'une partie de ce composé organique du phosphore, qui n'est autre chose que de la lécithine, passe dans le vin lors de la fermentation ?

A cet effet, 500 centimètres cubes de vin de Thyra, contenant 0,095 % de P^2O^5, furent évaporés au bain-marie dans une capsule plate, à une température ne dépassant pas 50° C. Le résidu obtenu, mélangé avec du sable de mer bien lavé, fut pulvérisé, mis à l'étuve sur des plaques en verre et séché aussi bien que possible à la température de 50° C. On considère cette opération comme terminée quand la poudre, versée dans un mortier, ne forme plus de grumeaux sous la pression du pilon. Nous recommandons de chauffer le sable à 50° avant de l'ajouter à l'extrait du vin : on évite ainsi la formation de grumeaux qu'il serait difficile de diviser ensuite et que le liquide dissolvant ne peut plus traverser.

Le mélange ainsi obtenu fut malaxé ensuite dans une capsule avec de l'alcool absolu chauffé entre 45 et 50° C, et toujours renouvelé, jusqu'à ce qu'il ne pût plus rien dissoudre. Avant chaque décantage de l'alcool il faut avoir soin de bien laisser déposer l'extrait. Le résidu du traitement à l alcool absolu donne avec l'eau une solution claire de la couleur du vin.

Les solutions alcooliques réunies et laissées au repos pendant quelques jours furent filtrées ensuite et évaporées au bain-marie. L'extrait obtenu fut incinéré dans une capsule en platine, fondu avec du carbonate de soude et du nitrate de potasse, et traité d'après la méthode connue avec de l'acide azotique étendu Les phosphates furent précipités de la solution avec la solution de molybdate d'ammoniaque. Finalement le phosphore fut pesé comme pyrophosphate de magnésie, et la lécithine calculée d'après la quantité de phosphore obtenu.

Cet essai, répété quatre fois, donna les résultats suivants :

Essai I

500 centimètres cubes de vin évaporés à 50° C.

Extraction du résidu à l'alcol absolu. — Obtenu . . . . . 0,0245 $Mg^2P^2O^7$

Essai II

500 centimètres cubes de vin neutralisés avec du carbonate de chaux et évaporés. Pendant cette dernière opération, le thermomètre monte à environ 80° C.

Extraction comme à l'Essai I. — Obtenu . . . . 0,0 $Mg^2P^2O^7$

Essai III

500 centimètres cubes évaporés dans le vide. La température monte à 55° C.

Traitement comme à l'Essai I. — Obtenu. . . . . 0,0240 $Mg^2P^2O^7$

Essai IV

Traitement comme à l'Essai I. — Obtenu . . . . 0,0248 $Mg^2P^2O^7$

Le phosphore obtenu, transformé en lécithine, donne les chiffres suivants :

Essai I	0,3528	grammes de Lécithine par litre
Essai II	0,0	» »
Essai III	0,3456	» »
Essai IV	0,3571	» »

(1) Nous tenons à déclarer que les analyses ci-dessus ont également été faites, sur notre instigation, par M. E. Lütt. Les résultats obtenus concordèrent avec les nôtres.

Un cinquième essai fut fait pour déterminer la solubilité de la lécithine du vin dans l'éther et le chloroforme. Pour cela on enleva l'alcool à 500 centimètres cubes de vin par la distillation dans le vide. Le résidu un peu trouble, par suite de la séparation de la lécithine insoluble dans l'eau, fut agité d'abord avec de l'éther, ensuite avec du chloroforme.

Le liquide redevint limpide. L'éther et le chloroforme décantés restent absolument *incolores* et limpides. Ce n'est qu'en chauffant qu'ils se colorent et laissent après évaporation un résidu brun dans lequel on constate la prés nce du phosphore. De même que dans le traitement des pepins, une partie donc du phosphore organique est entrée en solution avec l'éther et le chloroforme.

Nous ne déterminâmes pas la nature des acides gras qui entrent dans la composition de la lécithine végétale trouvée dans le vin. Notre but était de prouver que des vins naturels à forte teneur d'alcool, provenant de raisins riches en pepins, et notamment le vin qui a servi à cette étude, contiennent du phosphore sous forme de lécithine.

Cette constatation n'exclut toutefois pas l'idée qu'une partie du phosphore s'y trouve peut-être comme acide anhydrooxyméthylènediphosphorique que Posternak a trouvé récemment dans les plantes et dans les graines [1].

Cependant cela est très peu probable, car si, comme nous l'avons déjà indiqué plus haut, nous avons cru pouvoir identifier le composé organique du phosphore dans le vin avec la lécithine, c'est qu'à une augmentation ou à une diminution de la quantité de phosphore correspond toujours une augmentation ou une diminution de la quantité d'azote dans les vins. Or, la lécithine contient de l'azote, l'acide de Posternak n'en contient pas.

Un vin grec avec	0,0535 °/₀ P^2O^5	renferme	0,025 °/₀ d'azote
Le vin de Thyra qui a servi à cette étude avec	0,092 »	»	0,05 »
Un autre vin de Thyra	0,095 »	»	0,057 »

Cette relation entre le phosphore et l'azote a été confirmée par l'essai suivant qui, en même temps, devait augmenter si possible la quantité de phosphore dans le vin : On hacha finement les raisins avec leurs pepins et les fit fermenter ensuite. Le vin très âpre ainsi obtenu indiqua à l'analyse une légère augmentation de phosphore et d'azote, 0,0966 °/₀ P^2O^5 et 0,0596 °/₀ d'azote. Cette relation entre le phosphore et l'azote permet de conclure qu'elle se rapporte en partie à la lécithine.

Sachant maintenant que les vins relativement riches en alcool renferment de la lécithine, — les vins à faible dose d'alcool n'en contiennent que très peu ou point du tout, à cause de l'insolubilité de la lécithine dans l'alcool très dilué, — nous comprenons pourquoi ces vins ont une action assurément fortifiante et reconstituante sur notre organisme, fait qui a été constaté et reconnu depuis les temps les plus reculés.

Dorénavant surtout nous pourrons dire que la lécithine, et elle seule, est le produit le plus important et le seul vraiment actif de tous les corps qui entrent dans la composition du vin.

Grâce à la présence de la lécithine dont l'action physiologique si importante, si utile et si nécessaire à notre organisme est bien connue, les médecins recommanderont à l'avenir, pour le cas où une médication à l'alcool est indiquée, des vins doux naturels contenaut de la lécithine, de préférence aux produits de distillation, comme le cognac, l'arack, le rhum, etc., qui ne renferment que de l'alcool. Ce dernier, pris isolément, est sans nul doute beaucoup plus nuisible à notre santé que s'il est pris, comme cela est le cas pour les vins, mélangé avec les matières extractives, les matières minérales et surtout avec la lécithine.

A l'examen des vins destinés aux malades et aux convalescents, il est donc, avant tout, nécessaire de déterminer l'acide phosphorique et de s'assurer de la présence du phosphore organique.

Les vins auxquels on n'ajoute une grande partie de l'alcool qu'après la fermentation, comme cela se fait pour les Sherry, Malaga, Porto et Tokay ne renferment pas de lécithine et ne méritent plus, au point de vue physiologique, le nom de « vin ».

La quantité totale du phosphore trouvée dans le vin indique, dans la plupart des cas, s'il renferme de la lécithine, car en général un vin pauvre en acide phosphorique ne peut pas encore, à côté du phosphore inorganique, renfermer du phosphore organique.

Si d'autres essais devaient prouver que tous les vins naturels, riches en alcool, renferment du phosphore combiné à des corps organiques, la présence de ce dernier donnerait ainsi des indications précieuses sur le degré de pureté d'un vin soumis à l'analyse.

Et si, enfin, la preuve devait être faite que *tous* les vins naturels renferment plus ou moins de lécithine (et cela est très probable), elle nous permettrait d'en tirer une dernière conclusion non moins importante :

---

(1) *Comptes rendus* de l'Académie des Sciences, 1903. Tome CXXXVII, nº 5.

Depuis un certain nombre d'années, on préconise divers procédés pour garantir les vins contre la maladie et assurer leur conservation.

Nous ne citerons que la pasteurisation des vins et le procédé de chauffage des moûts avant leur fermentation [1]. Jusqu'à présent la pasteurisation surtout a rendu de très grands services ; elle paraît être le procédé le plus rationnel, le plus sûr et en même temps le plus inoffensif.

Cependant le chauffage des vins présente un grand danger si les vins soumis à cette opération renferment de la lécithine qui, nous l'avons dit, en est au point de vue physiologique le principe le plus important et le plus actif. En chauffant ces vins nous *détruisons* leur lécithine, puisqu'elle se décompose déjà à une température un peu supérieure à 50° C.

Maintenant que, par la découverte de la lécithine dans certains vins, un nouveau chapitre sur la valeur et les propriétés physiologiques des vins est ouvert, et que très probablement elle s'appliquera à tous les vins, nous tenons à prévenir les intéressés contre le danger d'appliquer la pasteurisation, aussi innocente et aussi rationnelle qu'elle puisse sembler. En chauffant les vins à une température qui tue les ferments de maladie, nous leur enlevons un corps qui, d'après les physiologistes, a la propriété de fixer le phosphore et l'azote, et d'agir ainsi comme une espèce de ferment. Nous leur enlevons leurs propriétés bienfaisantes, et il reste un mélange qui flattera toujours encore le palais du consommateur, mais il lui manquera le principe physiologique qui, suivant Hoppe-Seyler, joue un des rôles les plus importants dans la chimie de la vie. Il reste un mélange qui, à tout considérer, n'est plus du vin.

Ce que nous venons de dire de la pasteurisation des vins s'applique avec plus de raison encore au chauffage des moûts. Ce procédé ne détruit pas de lécithine, puisque le moût n'en renferme pas ; mais il empêche la lécithine des pepins d'entrer en solution dans le vin, du moment que pulpes et pepins sont séparés du moût. Par ce procédé on obtient un liquide alcoolique avec moins d'extrait sec et surtout sans lécithine.

A ce sujet, il est néceseaire de rendre attentif également aux vins rosés produits dans le Midi et destinés en majeure partie à la fabrication des vins de Champagne. Au point de vue physiologique il n'est pas indifférent du tout d'employer pour cette fabrication les vins de la Champagne même, des vins obtenus par les procédés de vinifications ordinaires, ou les vins rosés. Les premiers renferment de la lécithine ; les seconds n'en renferment pas. Les premiers seront digérés plus facilement et seront plus inoffensifs que les seconds.

Si nous détruisons par le chauffage les composés organiques du phosphore contenus dans le vin, nous sommes forcés de reconnaître que l'opinion des ennemis du vin et même de certains physiologistes célèbres, aussi paradoxale qu'elle puisse paraître, est exacte quand ils prétendent que le vin n'a pas d'autre et pas de meilleure action sur le corps que l'alcool pur proportionnellement dilué. En effet, la lécithine étant détruite, son action assimilante étant supprimée, quels sont, parmi les composés restants, ceux qui pourraient produire la même action efficace et fortifiante, — nous ne parlons pas de celle de l'alcool et des éthers qui est plutôt nuisible et qui est passagère, — constatée et reconnue depuis des siècles ?

Comme conclusion pratique de ce travail nous croyons pouvoir affirmer que les vins naturels seuls, contenant de la lécithine, c'est-à-dire du phosphore organique, un corps qui a la propriété de fixer le phosphore et l'azote, et n'ayant pas été chauffés sont et resteront réellement une substance alimentaire de premier ordre, capable de rendre de réels services à notre organisme qui ne peut pas se passer de phosphore organique.

Par contre, les vins chauffés ou ceux obtenus par la fermentation des moûts séparés des pulpes et des pepins, sont des liquides alcooliques qui, au point de vue physiologique, ne nous rendent aucun service.

Si donc la nature a mis à notre disposition un aliment aussi précieux et aussi utile que le vin, gardons-nous de lui enlever, par telle ou telle manipulation, les matières solubles que le raisin met largement à notre disposition. Mais sachons aussi en user avec modération, et n'attendons pas qu'avec une trop grande quantité absorbée, l'alcool par sa toxicité détruise de nouveau en nous tout le bon effet qu'une quantité modérée aurait produit.

---

(1) Procédé Rosenstiehl.

CAOUTCHOUC

Récentes études sur les caoutchoucs et la gutta-percha

Nous avons publié (1) les recherches sur le caoutchouc dues à C. Harries et à C. O. Weber. Les mêmes auteurs apportent de nouvelles contributions à cette question encore mal connue.

Sur les diverses sortes de caoutchouc

Par **M. C. Harries**

(*Berichte deutsch. chem. Ges.* XXXVI (1903), p. 1937).

J'ai montré dans un précédent mémoire (2) comment on obtient en faisant agir l'acide nitreux sur le caoutchouc *para*, un corps jaune dont la composition répond à la formule $2(C^{10}H^{15}Az^{3}O^{7})$. Je vais montrer que le même produit se forme aux dépens de plusieurs autres sortes commerciales de caoutchouc.

Caoutchouc de Mozambique. — Cette sorte se présente en petites boules de nuance brune rougeâtre. On l'a extraite au benzène et purifiée suivant le même procédé appliqué au *para*. Le produit obtenu ressemble à celui que fournit le *para* ; mais il se colore plus vite en brun à la dessiccation. Le traitement à l'acide nitreux a présenté les mêmes phases qu'avec le *para* et l'on a obtenu, avec un même rendement, un nitrosite identique, se décomposant sans fondre à 160-161°. Le produit trois fois épuré par dissolution dans l'éther absolu ou dans le mélange alcool-acétone a donné, à l'analyse, les chiffres suivants :

	Trouvé	Calculé pour $C^{20}H^{30}Az^{6}O^{14}$
C	41,07	41,52
H	5,42	5,19
Az	14,39	14,53

Caoutchouc Gayrule du Mexique. — Les résultats obtenus avec un caoutchouc déjà commercialement et pratiquement fort éloigné du *para* ont engagé à étudier une sorte très impure. Je dois à l'obligeance de M. le Dr Fritz Frank, d'avoir pu expérimenter avec un caoutchouc tout à fait secondaire, provenant du Mexique. Ce caoutchouc est en fragments noirs, poisseux. Je l'ai d'abord séché dans le vide sur de l'acide sulfurique, extrait à chaud par le toluène et j'ai précipité la solution toluénique filtrée en la versant dans de l'alcool. Le produit brun, peu élastique, poisseux, à peine demi solide, a été séché à nouveau. J'en ai dissous 6 grammes dans 300 centimètres cubes de benzène sec, qui le dissout très facilement, et j'ai traité la liqueur par le gaz nitreux sec. J'ai obtenu environ 13 grammes de nitrosite que j'ai redissous dans l'éther acétique et soumis de nouveau au courant de gaz nitreux. Le nitrosite C isolé par les voies connues a été repris deux fois par le mélange d'alcool et d'acétone ; il a présenté alors toutes les apparences et le point de décomposition du nitrosite dérivé du para brut.

A l'analyse il a fourni exactement les mêmes chiffres :

	Trouvé	Calculé pour $C^{20}H^{30}Az^{6}O^{14}$
C	42,76	41,52
H	5,49	5,19
Az	14,08	14,53

On voit que même dans les sortes impures, la méthode au nitrosite isole le nitrosite de l'hydrocarbure caoutchouc.

Je me suis posé la question de savoir si le lait de caoutchouc tel que le fournissent les végétaux producteurs, le latex contient un carbure capable de fournir le nitrosite C. M. le Dr Frerichs a bien voulu me faire tenir du latex de *Landolphia Heudelotii*, provenant de l'Afrique occidentale. Ce latex avait été conservé liquide par addition de quelques gouttes d'ammoniaque. J'en ai précipité 20 centimètres cubes par 200 centimètres cubes d'alcool absolu et j'ai obtenu environ 1 gramme de caoutchouc de bonne qualité, élastique, dont j'ai dérivé sans peine le nitrosite C avec ses caractéristiques connues. Il reste à étudier un latex frais, au lieu même de production, car d'après C. O. Weber, l'addition d'ammoniaque ferait déjà subir une altération au latex tel qu'il découle des plaies des lianes ou autres végétaux caoutchoutifères.

J'ai étendu ces résultats aux hydrocarbures voisins du caoutchouc, la gutta-percha et le balata. J'en ai dérivé des nitrosites dont les analyses n'ont pas donné de chiffres bien réguliers ; cela tient sans doute à ce que ces hydrocarbures absorbent l'oxygène de l'air beaucoup plus activement que l'hydrocarbure caoutchouc. On peut aussi supposer que la gutta possède une plus petite molécule que le

(1) *Monit. scient.*, 1902, p. 657 et suivantes et 1903, p. 314 et suiv.
(2) *Loc. cit.*

caoutchouc et se réduit immédiatement, sous l'action de l'acide nitreux, en une molécule en C^{10} ou C^{15} ; c'est du moins la conclusion que l'on pourrait tirer des déterminations de poids moléculaire rapportées plus loin.

La gutta-percha brute a été extraite au chloroforme ; cette solution a été filtrée à chaud et versée dans l'alcool qui en précipite une masse blanche, quasi cristalline. 12 grammes de ce produit séché dans le vide ont été dissous dans 1 litre de benzène chaud que l'on a précipité par l'alcool ou l'acétone. Ainsi purifiée, la gutta a été traitée, en liqueur benzénique, par le gaz nitreux. Il se sépare d'abord un produit d'apparence gommeuse, qui se transforme, en insistant, en un composé solide, soluble dans l'éther acétique. On a continué à le nitroser dans ce solvant et on a finalement obtenu un nitrosite, décomposable à 160-161°, ressemblant beaucoup au produit dérivé du caoutchouc et dont l'analyse conduit assez exactement à la même formule $C^{10}H^{15}Az\,O^{7}$:

	Trouvé	Calculé
C.	41,13	41,52
H	5,43	5,19
Az	13,97	14,53

La détermination du poids moléculaire dans l'acétone, d'après la méthode de Landsberger-Rüber a conduit au chiffre 375, tandis que la formule simple $C^{10}H^{15}Az^{3}O^{7}$ exige 289, la formule doublée 578. C'est le premier nitrosite obtenu au cours de ces recherches, dont le poids moléculaire trouvé s'éloigne beaucoup du calcul.

La même expérience recommencée sur de la gutta soigneusement purifiée au soxhlet, d'après la méthode de Ramsay, ne m'a pas donné de meilleurs résultats. La seule différence est qu'avec 6 grammes de cette gutta, j'ai obtenu 13 grammes de nitrosite C, soit un rendement à peu près théorique.

Le balata se comporte de façon très analogue. On a purifié le produit commercial suivant le même procédé que la gutta. A première vue, on confondrait facilement ces deux produits ; mais l'acide nitreux établit une différence marquée entre eux. De 6 grammes de balata purifié je n'ai obtenu que 10,2 gr. de nitrosite brut. Après trois redissolutions dans l'éther acétique, le nitrosite se décomposait à 155° et de nouvelles purifications n'ont pas élevé ce point. Néanmoins, les propriétés de ce nitrosite ne permettent pas de le différencier des produits précédents ; les résultats analytiques sont :

	Trouvé	Calculé
C.	43,27	41,52
H	5,74	5,19
Az	12,32 13,67	13,67

Essai d'une méthode analytique par le nitrosite pour l'étude des mélanges industriels de caoutchouc.

Les diverses sortes de caoutchouc donnant, sous l'action du gaz nitreux, le corps $(C^{10}H^{15}Az^{3}O^{7})^{2}$, en quantité presque théorique, il devenait intéressant d'essayer cette réaction comme moyen d'analyse des caoutchoucs techniques.

Je ne me suis pas proposé d'étudier à fond une méthode d'essai de ces caoutchoucs, mais seulement d'indiquer les principes scientifiques d'une telle méthode. Je me suis procuré à cet effet un mélange industriel non vulcanisé, mais prêt pour la vulcanisation et contenant les éléments suivants : caoutchouc, soufre, sulfure de zinc et cinabre. mélange pour dentiers artificiels, dont l'analyse, par les procédés actuels, présente de grandes difficultés.

J'ai fait macérer 4,15 gr. de substance pendant trois jours avec 150 centimètres cubes de benzène séché sur du sodium. J'ai traité la dissolution par $Az^{2}O^{3}$ séché sur l'anhydre phosphorique et recommencé la saturation trois fois durant 2 jours. La substance s'est alors résolue en une masse pulvérulente rouge clair ; le soufre reste entièrement dissous dans le benzène. On passe sur filtre taré, lave le résidu avec le même solvant, sèche dans le vide à poids constant et pèse. On a obtenu ainsi 6.25 gr. dont 6,16 gr. ont été extraits à l'acétone sur une pochette tarée. Le résidu de l'extraction pesait 3,74 gr. ou ramené au total du produit nitrosé 3,79 gr. La différence 6,25 — 3,79 = 2,46 gr., est comptée comme nitrosite et correspond d'après l'équivalence $C^{10}H^{15}Az^{3}O^{7}$ à 1,158 gr. de caoutchouc $C^{10}H^{16}$, soit 27,9 °/₀.

Il est à relever que dans ce procédé. le cinabre reste inaltéré, tandis que le sulfure de zinc se transforme en sulfate [1]. L'analyse du résidu a indiqué 41,60 °/₀ ZnS et 24,23 °/₀ HgS.

Voici en somme le résultat que j'ai obtenu, comparé à celui du Dr F. Frank qui m'avait fourni l'échantillon analysé :

	Mon résultat	Analyse F. Frank
Caoutchouc	27,9 °/₀	28,57 °/₀
ZnS	41,61 »	40,07 »
HgS	22,43 »	23,70 »
S.	Différence	7,33 »
Eau		0,33 »
Total		100,00 °/₀

La concordance suffit sans doute pour tout but industriel. On pourrait, après dissolution du nitrosite

(1) Mais dans ce cas. l'analyse est faussée ? le résidu de 3.79 cc. n'est pas composé de cinabre et de sulfure de zinc, comme l'auteur l'admet implicitement dans son calcul.

dans l'acétone, précipiter par l'éther : mais la précipitation n'est pas assez complète pour qu'on puisse, de la proportion de nitrosite ainsi retrouvé, conclure au poids du caoutchouc primitif.

Je pense que cette méthode, mise au point par un analyste habile, pourrait être appliquée à l'analyse de tous les caoutchoucs industriels.

Sur l'analyse des caoutchoucs manufacturés

Par **M. Carl Otto Weber**.

(*Berichte deutsch. Chem. Ges.* 36 (1903), p. 3103.)

J'ai publié il y a quelques mois déjà, les premiers résultats (1) d'une étude sur l'analyse du caoutchouc naturel ou vulcanisé, mettant à profit la remarquable facilité avec laquelle le bioxyde d'azote réagit avec le caoutchouc pour fournir un produit soluble dans l'acétone froid.

Récemment, Harries (voir mémoire précédent), a fait connaître les résultats qu'il a obtenu dans cette direction avec l'acide nitreux. Il n'est pas impossible que cette voie puisse conduire à un procédé d'analyse pratique ; mais la difficulté d'obtenir un nitrosite de composition constante me paraît une difficulté notable. Au contraire, la réaction du caoutchouc avec l'oxyde d'azote, permet d'opérer sur des doses analytiques ; la formation du produit d'addition s'effectue en quelques minutes et le produit offre une composition toujours constante.

Les problèmes qui se présentent à l'analyste industriel sont tellement variés, qu'il n'est guère possible de traiter tous les cas qui peuvent se produire ; je vais donc me borner à une esquisse générale du procédé dans quelques cas typiques.

Analyse du caoutchouc brut. — Elle est d'une grande simplicité. Le bioxyde d'azote nécessaire est préparé en chauffant du nitrate de plomb. 20 grammes de ce sel suffisent pour chaque analyse. Le gaz passe dans un cylindre sécheur garni d'acide phosphorique vitreux et est dirigé de là dans la solution benzénique du caoutchouc analysé L'opération réussit, même lorsque ce dernier n'est pas entièrement dissous. Lorsque la liqueur a pris une teinte rouge brun foncé, on interrompt le passage du gaz.

Le produit de la réaction forme après une heure de repos, une masse cohérente, jaune foncé. friable, dont la formule empirique est représentée par $C^{10}H^{16}Az^2O^4$. On passe le liquide sur un filtre et les parcelles de produit entraîné sont repassées dans le flacon avec la masse principale. On sèche vers 50°, en tenant le col du vase incliné. Lorsque le produit est sec. on le reprend par l'acétone qui le dissout à l'instant; on fait bouillir pendant quelques minutes au bain-marie. Après un moment de repos, la solution jaune foncée sépare toujours un peu d'écume grise formée par les impuretés minérales et les albumines du caoutchouc. On passe cette écume sur un filtre taré qu'on lave à l'acétone chaude, sèche et pèse. La solution est versée en filet dans huit fois environ son volume d'eau ; le dérivé caoutchouc oxyde d'azote, se sépare en flocons jaune vif. qu'on recueille sur filtre taré, lave à l'eau tiède, sèche à une température inférieure à 90° et pèse. 100 parties de ce *précipité correspondent* à 59,65 % d'hydrocarbure caoutchouc Pour les analyses courantes, je me sers du coefficient 0,60.

Le caoutchouc existant est donc déterminé par pesée directe. Le résidu insoluble est employé au dosage des cendres minérales ou de l'albumine par un dosage d'azote suivant Kjeldahl. Le dosage des résines solubles à l'acétone donne lieu à une opération séparée. Je tiens même que le procédé d'analyse le plus sûr, consiste à commencer par l'extraction à l'acétone du caoutchouc analysé. On sèche dans un courant de gaz d'éclairage, reprend par le benzène et conduit l'analyse comme ci-dessus. On évite ainsi la formation de produits dérivés de l'oxyde d'azote et des résines naturelles du caoutchouc, produits qui ne se distinguent pas, par leurs propriétés essentielles à l'égard des solvants, du dérivé caoutchouc oxyde d azote.

Analyse du caoutchouc vulcanisé. — On sait combien peuvent être complexes les mélanges industriels à base de caoutchouc. A côté de ce produit de base, dont le pour cent est souvent réduit à d'infimes proportions, on peut y rencontrer du soufre, du chlore, plusieurs composés organiques, huiles oxydées ou soufrées, une série de poudres minérales. La donnée la plus intéressante dans la composition d'un caoutchouc, est le rapport entre la substance caoutchouc et le soufre de vulcanisation, soufre combiné ou, dans le cas de vulcanisation par le chlorure de soufre, le rapport caoutchouc : chlore, soufre.

A ma connaissance, l'extraction à l'acétone à chaud enlève, avec le soufre en excès, non combiné et les résines naturelles du caoutchouc, tous les constituants organiques ajoutés, à l'exception des factices (1). Ces derniers peuvent être dosés par la jolie méthode de Henriquès à la soude alcoolique. Il ne reste plus après ce traitement, qu'un mélange de caoutchouc vulcanisé et de charge minérale (2). Pour leur séparation, j'ai proposé, il y a plusieurs années, de reprendre par le nitrobenzène à chaud ; lorsque le coefficient de vulcanisation (3) n'est pas élevé, et en l'absence de sulfures métalliques, ce moyen fournit de bons résultats. Si ce coefficient est voisin de la normale ou supérieur, le caoutchouc se dissout difficilement et incomplètement. Il devient alors impossible de filtrer En présence de sulfures métalliques, soufre doré d'antimoine, sulfure de zinc, etc , la séparation est également irréalisable, ces sulfures passant à un tel état de division qu'ils traversent les filtres. Dans ces conditions, d'ailleurs, le

(1) *Gummi Ztg* (1902), 207.

(2) Il y a là une cause d'incertitude, car le plupart des factices industriels cèdent plus ou moins de substance à l'acétone.

(3) Il peut y avoir aussi des substances organiques insolubles dans les solvants précédents, amidon, charbon, poudre de liège, etc ; d'où nouvelle complication pour l'analyste.

(4) L'auteur entend par là le rapport du soufre combiné à la substance caoutchouc.

coefficient de vulcanisation n'est pas déterminable. Ces lacunes du procédé actuel sont comblées à souhait par le procédé au bioxyde d'azote.

Voici la marche générale de l'analyse. Par extraction à l'acétone on enlève et détermine dans la liqueur les huiles ou graisses, les huiles minérales, huiles de goudron, paraffine, résines et soufre libre. Le résidu est séché dans un courant de gaz d'éclairage, pesé, puis extrait à deux reprises par la soude alcoolique normale. On lave à neutralité à l'eau bouillante, sèche de nouveau dans un courant de gaz et pèse. La différence représente le factice [1]. On délaie maintenant le produit dans du benzène sec et traite par le bioxyde d'azote. Après une quinzaine de minutes de courant, le benzène est saturé et la substance transformée en une masse floconneuse ou quelquefois gélatineuse. On abandonne au repos durant 1 heure environ On décante le benzène à travers un filtre, ajoute un peu de benzène frais pour laver, joint les quelques flocons passés sur le filtre au contenu du matras et sèche vers 50° C. Le benzène évaporé, on reprend par l'acétone qui dissout tout le composé caoutchouc oxyde d'azote, plus ou moins vite, soit depuis quelques secondes jusqu'à 2 heures. Si l'opération a été bien conduite, on obtient une solution jaune brune, très foncée, au fond de laquelle les substances minérales se séparent avec grande rapidité. Il y a exception toutefois avec les sulfures, soufre doré, cinabre ou sulfure de zinc, qui paraissent former avec l'acétone, des dissolutions colloïdales qui traversent les filtres. En ajoutant à la liqueur quelques gouttes d'une solution acétonique de sulfocyanure d'ammonium, on évite cet inconvénient.

On jette la liqueur et le précipité sur filtre taré et lave à l'acétone chaude. Le poids du filtre séché donne la proportion de substances minérales.

On analyse celles-ci par les voies usuelles.

Quant au filtrat acétonique, on le verse dans l'eau. Il est remarquable qu'au lieu du précipité floconeux fourni par le caoutchouc brut, il se sépare avec le caoutchouc vulcanisé une huile jaune, épaisqui se concrète avec difficulté. On obtient de meilleurs résultats en versant la liqueur acétonique dans une solution à environ 10 % de sel ammoniac. Le précipité est alors très maniable ; on le recueille sur filtre taré, lave à l'eau tiède et sèche vers 90°C. pour peser.

Le produit ainsi obtenu n'est plus le produit d'addition constant $C^{10}H^{16}Az^2O^4$ que donne le caoutchouc brut ; s'il provient d'un caoutchouc vulcanisé à chaud, c'est un composé soufré ; s'il dérive d'un caoutchouc vulcanisé au chlorure de soufre, il est chloro-soufré et sa composition répond, suivant le cas, à une formule du type $C^{10}H^{16}Az^2O^4 . S^{\frac{1}{n}}$ ou $C^{10}H^{16}Az^2O^4 . S^{\frac{1}{n}} Cl^{\frac{1}{n}}$.

La proportion du soufre ou du soufre + chlore par rapport au caoutchouc calculé, représente le *coefficient de vulcanisation*, facteur des plus intéressants pour les objets en caoutchouc vulcanisé, pouvant indiquer ou préciser les défauts de fabrication d'un article manufacturé.

Il est donc nécessaire de doser avec la plus grande précision S ou S et Cl et de diminuer d'autant le poids du caoutchouc bioxyde pour le calcul du caoutchouc correspondant.

Pour le dosage du soufre, on passe toute la substance, filtre compris, dans une petite capsule et oxyde au bain-marie par l'acide nitrique concentré. L'oxydation est progressive, rapide et sans la moindre écume. On évapore à consistance sirupeuse, ajoute de nouveau 10 centimètres cubes d'acide nitrique fumant et pousse l'évaporation à sec. On reprend par 5 centimètres cubes de solution saturée à froid d'acétate de sodium, remet au bain-marie jusqu'à siccité et calcine très légèrement à flamme directe en ajoutant quelques cristaux de salpêtre. On procède ensuite à la détermination du soufre suivant la méthode classique.

Si le produit d'addition est chloré (vulcanisation à froid) on le divise en deux portions de poids connu. On détermine dans l'une le soufre et dans l'autre on dose le chlore d'après Carius.

La nouvelle méthode permet donc de déterminer, dans tous les cas, le coefficient de vulcanisation, chose difficile, souvent impossible par les méthodes anciennes.

Comme type d'une analyse, voici les résultats obtenus avec une feuille rouge, vulcanisée à froid, dont la composition totale était indéterminable jusqu'ici.

1) *Extrait acétonique.* — 2,302 gr. de caoutchouc réduit en poudre fine ont été extraits au Soxhlet par l'acétone. Obtenu 0,295 = 12,81 % de substance soluble.

2) *Extraction par la soude alcoolique.* — Le résidu de 2,009 gr. a perdu par ce traitement 0,531 gr. ; le calcul pour le caoutchouc primitif donne 23,06 % de substance dissoute (factice).

3) *Traitement par le bioxyde d'azote.* — On a obtenu après dissolution dans l'acétone un résidu minéral de 0,164 = 7,21 % de Sb^2S^5 (?) et 2,174 de produit d'addition caoutchouc oxyde d'azote. Ce dernier contenait 0,016 gr. de soufre et 0,012 de chlore.

Soustrayons la somme Cl + S = 0,028 du poids brut d'oxydation, il reste 2,146 gr. de produit d'addition, correspondant à 1,280 gr. = 55,66 % de caoutchouc. On calcule d'après les chiffres la composition :

Caoutchouc	55,66 %
Chlore de vulcanisation	0,52 »
Soufre de vulcanisation	0,69 »
Extrait acétonique	12,81 »
Factice	23,06 »
Pentasulfure d'antimoine	7,12 »
Perte	0,14 »

Le coefficient de vulcanisation se calcule à 2,17 %.

L'extrait acétonique contient du soufre libre sans doute apporté par le soufre doré d'antimoine qui a été ajouté au mélange en proportion plus forte que ne l'indique l'analyse. Une partie des substances huileuses de ce même extrait provient des fractions solubles du factice ; mais ces points, qui présentent de l'intérêt pour le praticien, ne peuvent être discutés ici.

(1) Sous la réserve ci-dessus.

Sur la chimie du caoutchouc (1).

Par **M. Carl Otto Weber.**

(*Berichte deutsch. chem. Ges.*, 1903, p. 3108).

Le caoutchouc présente des caractères physiques si particuliers que son existence comme tel, dans les lait des caoutchoutiers, m'a toujours semblée paradoxale. L'étude de cette question est fort difficile dans nos climats. Le latex envoyé en Europe arrive coagulé, fermenté ou tout au moins altéré malgré les précautions. Lors même qu'on en trouve un flacon en apparence sain, je tiens pour sûr que le latex n'est plus dans l'état normal, dans l'état qu'il possédait au moment de la récolte. On a souvent préconisé l'addition d'ammoniaque à dose assez élevée pour empêcher la coagulation du latex. Le procédé réussit souvent; mais il me paraît bien aventuré d'admettre que les propriétés d'une semblable dilution ammoniacale sont celles du latex originel. A l'occasion d'un voyage au Mexique, j'ai pu étudier sur place le latex du *Castilloa elastica*. Je résume ici mes observations.

Le latex du Castilloa possède à peu près la consistance du lait. Lorsqu'on le dilue d'eau et qu'on agite, on n'obtient pas d'émulsion homogène laiteuse ; il reste toujours de nombreux grumeaux de la dimension moyenne d'une lentille. L'examen microscopique montre que cela tient à ce que les globules du latex ne sont pas généralement isolés mais qu'ils sont en quelque sorte soudés entre eux, en aggrégats, en chapelets à la façon de streptocoques Il est très remarquable que si l'on chauffe cette dilution ces grumeaux se résolvent, disparaissent entièrement, laissant un liquide homogène que rien ne distingue du lait ordinaire. Ceci est d'autant plus frappant que la chaleur est un moyen de coagulation, sinon recommandable, au moins applicable au latex de la plupart des plantes à caoutchouc. On explique ce phénomène assez général par la présence dans les latex d'albumines dont la coagulation par la chaleur entraînerait celle du caoutchouc.

De fait, le lait de castilloa contient aussi de l'albumine dont la proportion, d'après mes analyses, serait voisine de 7 % ; mais cette albumine se coagule lentement et incomplètement lorsqu'on fait bouillir le sérum du latex isolé du caoutchouc par une écrémeuse centrifuge. Par addition de quelques gouttes d'acide acétique, on provoque un volumineux précipité.

Je note aussi que ce sérum, de même que le lait initial, abandonné à l'air, se colore assez vite en jaune brun devenant presque noir et opaque au bout de peu d'heures. Si l'on chauffe le sérum ou le latex ainsi altéré, la totalité de son albumine se coagule, dans le second cas en entraînant aussi tout le caoutchouc Je suppose que ces phénomènes sont dus à une oxydase présente dans le latex. De fait, celui-ci colore en bleu intense le papier à l'iodure d'amidon.

A la longue, le latex altéré prend l'aspect d'une sorte de goudron et le caoutchouc qui s'en sépare a la couleur gris fer foncé nuancé de jaune ou de vert qui donne un si désagréable aspect à la gomme de Castilloa.

On trouve, dans la littérature spéciale, l'assertion très générale que le latex de caoutchouc contient du tannin ; je n'ai pas pu en retrouver le premier auteur. Dans tous les cas, elle ne peut être exacte. Tous les latex que j'ai pu examiner contiennent de l'albumine ; ceci exclut la coexistence du tannin ; au contraire ce réactif précipite invariablement les latex. En particulier le latex de Castilloa se coagule en totalité, lorsqu'on y verse quelques gouttes d'une solution étendue de tannin.

Une observation superficielle a pu donner naissance à cette fausse idée : quelques gouttes de perchlorure de fer colorent en effet le latex en vert intense comme le font certains tannins. Si l'on traite au perchlorure le sérum centrifugé. on obtient un précipité vert noir volumineux. Je suppose que l'on a affaire à quelque glucoside ; je n'ai pu obtenir, par évaporation ménagée du sérum qu'un composé amorphe, jaune clair, friable. Celui-ci réagit précisément comme on vient de le lire avec le perchlorure ; par hydrolyse acide, il m'a fourni en abondance deux composés cristallisés ; le premier fondant à 195.5° (non corrigé) sublimable au-dessus de 200°C. en prismes hexagonaux, a pu être identifié avec la dambonite (diméthyl-i-inosite). Le second est en fines aiguilles, insoluble dans l'eau, que je considère provisoirement comme un dérivé de la coumarone, voisin de l'esculétine.

Les réactions générales du latex de Castilloa sont les suivantes :

Alcools éthylique ou méthylique.	— Coagulation complète et immédiate.
Acétone	— Coagulation assez rapide.
Aldéhyde formique	— Aucune coagulation, même à l'ébullition.
Acide formique	— En excès : rien ; à petite dose : coagulation immédiate.
Acide acétique	— Comme le précédent ; action plus énergique.
Acides minéraux	— id.
Ammoniaque	— A petite dose, colore en jaune-vert intense et détermine la coagulation ; à dose plus élevée, colore le liquide mais sans coagulation.
Soude caustique	— Coloration encore plus intense qu'avec l'ammoniaque.
Perchlorure de fer	— Forte coloration vert foncé et coagulation.
Tannin	— Coagulation immédiate ; pas de coloration.
Acide ferrocyanhydrique	— Coagulation instantanée.

(1) Troisième mémoire, voir *Monit. scient.*, 1902, p. 657.

De même que ces deux derniers réactifs agissent tous les précipitants des alcaloïdes ou coagulants des albumines, sans exception. On est donc bien fondé à attribuer la coagulation du latex, dans ces cas, à la coagulation de l'albumine, englobant et entraînant avec elle les globules de caoutchouc en suspension. Comme contre-épreuve j'ai vérifié que la crème de caoutchouc, isolée de son sérum par un centrifuge, masse épaisse, riche en caoutchouc, n'est plus coagulable par ces réactifs.

A l'examen microscopique se révèle le fait intéressant que les globules qui nagent dans le latex sont entourés d'une pellicule d'albumine excessivement mince et que leur contenu n'est pas du caoutchouc en nature, mais bien une substance huileuse, comme l'avait déjà signalé A. Preyer. Il m'avait toujours semblé paradoxal que le caoutchouc puisse exister comme tel avec ses propriétés physiques et chimiques connues, dans le liquide plus ou moins mobile, le plus souvent assez fluide qui s'écoule des plaies des végétaux producteurs La vérification expérimentale de cette présomption présente, à mon avis, le plus haut intérêt scientifique et aussi technique.

La voie la plus prochaine à cet effet consistait à agiter le latex avec de l'éther. Contrairement à ce que continuent à imprimer beaucoup d'auteurs il faut noter d'abord que l'éther ne dissout pas trace de caoutchouc ; si donc les globules du latex contiennent le caoutchouc tout formé, l'agitation avec ce dissolvant ne résoudra pas l'émulsion laiteuse; si, au contraire, les globules contiennent quelque terpène oléfinique capable de se polymériser en caoutchouc, on peut s'attendre à voir ce composé soluble dans l'éther, séparable par ce moyen d'avec le sérum J'ai réalisé l'expérience en agitant dans un grand entonnoir à boule environ 1 litre de latex avec de l'éther. J'ai eu la satisfaction de voir en peu de secondes la liqueur s'éclaircir et l'éther surnager très vite au dessus d'une eau tout à fait limpide. J ai soutiré celle-ci, abandonné pendant 24 heures en un local obscur la liqueur éthérée sur du sulfate de soude sec, et filtré le lendemain. La solution ainsi obtenue était incolore, très fluide, abandonnant à l'évaporation 28 % d'une huile épaisse qui, surtout à la lumière. devient rapidement solide; c'est alors du caoutchouc tout à fait insoluble dans l'éther, soluble dans le benzène, etc. Si l'on se rappelle que les solutions de caoutchouc à 20 % se présentent comme d'épaisses gelées, on voit qu'il ne peut subsister le moindre doute sur la conclusion de cette expérience : la solution éthérée extraite du latex ne contient pas de caoutchouc, mais une substance très soluble dans l'éther — j'ai pu obtenir des dissolutions encore fluides, en contenant jusqu'à 43 % — qui, ultérieurement, se métamorphosent en caoutchouc.

Ces dissolutions se conservent quelque temps sans altération visible dans un local frais et à l'obscurité. Puis on observe un jour que la liqueur devient épaisse ; la transformation fait alors de rapides progrès et dans l'intervalle de deux jours le liquide s'est métamorphosé en une gelée incolore remarquablement solide et résistante.

Si l'on brise le vase et laisse la gelée perdre son éther à la température ordinaire, elle se racornit en une masse d'apparence vitreuse, assez transparente, ayant à haut degré toutes les propriétés d'un bon caoutchouc.

J'ai observé que cette polymérisation est plus ou moins rapide suivant la proportion d'eau contenue dans l'éther employé ; avec le solvant le plus sec que j'aie pu obtenir la solution du terpène générateur du caoutchouc est restée fluide pendant cinq semaines environ.

La liqueur éthérée, mise à bouillir pendant 6 heures au réfrigérant à reflux, n'a pas subi d'altération visible.

L'addition d'une goutte d'acide chlorhydrique y provoque en quelques secondes une ébullition vive qui bientôt devient tumultueuse et presqu'explosive ; en peu d'instants le tout s'est pris en une masse spongieuse dont la température, au moment de la coagulation, est voisine de 61°. Les cavités de l'éponge étant gonflées par l'éther ne tardent pas à s'affaisser et lorsque le solvant s'est évaporé à la longue, le produit ressemble assez exactement à celui de la polymérisation spontanée.

L'extraction par l'acétone de ce caoutchouc a donné 3 % environ d'une résine qui ne se distingue de celle que fournit le caoutchouc de castilloa commercial que par sa couleur presque blanche. Il parait évident que cette résine a suivi en solution éthérée le carbure générateur du caoutchouc ; lors de la coagulation, la résine reste englobée dans la masse ; elle est une impureté du caoutchouc et non quelque produit d'une réaction accessoire de polymérisation.

L'analyse du caoutchouc lavé à l'acétone a donné 87,89 % de carbone et 11,80 % d'hydrogène.

Il paraît donc démontré que le caoutchouc n'existe pas tout formé dans le latex ; il se produit par polymérisation d'une substance de consistance huileuse assez fluide, émulsionnée dans le sérum

Reste à savoir comment cette polymérisation se produit avec les nombreux procédés de coagulation employés par les indigènes récolteurs.

Dans le cas du para (latex d'hévéa) elle est sans doute provoquée par l'acide acétique ou les phénols de la fumée. Ailleurs les acides végétaux sont mis à contribution, etc.

J'ai dit plus haut que sous le microscope les gouttelettes de terpène générateur paraissent entourées d'une mince pellicule d'albumine. Si l'on écrase ces gouttes par pression du verre couvre-objet, elles se brisent et laissent échapper leur contenu qui coagule presqu'aussitôt La polymérisation semble dans ce cas être déterminée par une simple action mécanique. L'expérience suivante paraît le prouver. Si l'on abandonne pendant 24 heures le latex étendu d'environ 5 volumes d'eau, il se rassemble à la surface une couche crémeuse que l'on sépare sans difficulté d'avec le sérum. En brassant un peu la crème, elle devient pâteuse et peut alors être travaillée sur un petit laminoir du type employé dans l'industrie pour le déchiquetage du caoutchouc brut. Au début, la masse coule sous les cylindres, avec l'apparence d'une pâte molle, de la consistance de la pâte à pain ordinaire, sans offrir aucune résistance. On peut l'enlever sans effort avec le plat de la main de la surface des cylindres et la feuille obtenue n'a point de solidité; elle se brise dans son propre poids ; mais si l'on continue cette sorte de malaxage, il arrive un moment où subitement les deux cylindres s'écartent sous l'effort de la pâte devenue ferme et élastique ; ils sont

pressés sur leur siège avec un bruit caractéristique tandis qu'au même instant, la feuille fait entendre le craquement bien connu du caoutchouc au début du laminage. En même temps, la masse s'est sensiblement échauffée ; elle est devenue solide, consistante, rétractile et élastique ; en un mot, elle présente tous les caractères du caoutchouc. Le travail mécanique seul a déterminé la polymérisation.

Je n'ai pu, sur place, à cause du climat tropical, pousser plus loin l'étude de la substance génératrice du caoutchouc ; mais j'ai constaté que le lait de Castilloa, dilué d'eau, peut être pasteurisé. J'ai fait préparer une certaine quantité de ce produit que je pense examiner à loisir avec les moyens d'expérimentation dont je dispose en Europe et qui m'ont fait si complètement défaut au Mexique.

Sur les propriétés chimiques de la gutta-percha

Par **M. William Ramsay**, miss **Harriette Chick** et **Franck Collingridge** (1).

(*Journ. Chem. Soc. Ind.*, XXI.)

Les expériences dont nous nous proposons d'entretenir la Société n'ont qu'un caractère préliminaire. Elles ont cependant exigé beaucoup de temps en raison de la difficulté du sujet et nous espérons qu'elles auront au moins indiqué la voie à suivre pour déterminer la constitution de la gutta-percha.

Le groupe des gommes et des résines auquel se rattache la gutta compte parmi l'un des derniers groupes de composés naturels dont la constitution est encore inconnue Les uns après les autres, les alcaloïdes naturels, les sucres, les albumines et les amidons nous ont livré leur secret ; il est temps aujourd'hui, pour des raisons à la fois scientifiques et commerciales, que la classe de corps auxquels appartiennent le caoutchouc et la gutta-percha passent à leur tour dans le domaine de la chimie structurale.

La gutta-percha est connue en Angleterre depuis 1843. Elle avait été signalée dès 1832 par William Montgomerie, aide-chirurgien à la résidence de Singapoore. C'est à lui et à Sir Jose d'Almeida qu'est due son introduction dans notre pays. Depuis 1844, elle est devenue un article de commerce ; mais il s'en faut que la connaissance que nous en avons au point de vue chimique réponde à l'importance de ses applications industrielles.

Elle a été examinée par Payen (*Compt. rend.*, 35, p. 100), Oudemans (*Rep. Chim. appl.*, 1, p. 455), Greville Williams (*J. Chem. Soc.*, 15, p. 124), étudiée également par A.-W. Hofmann (*ibid.*, 13, p. 87), Berthelot (*Bull. Soc. chim.*, 11, p. 33) et par W.-A. Miller (*J. Chem. Soc.*, 3 [2], p. 273). Il ne sera pas inutile de résumer ici ces divers travaux.

Payen qui, le premier, s'est occupé de la gutta, dit l'avoir séparée en trois portions : l'une exempte d'oxygène, à laquelle il a réservé le nom de *gutta* ; la seconde à structure cristalline, bien que d'allure résineuse, reçut le nom d'*albane* ; la troisième enfin non cristallisable, est la *fluavile*. Pour séparer ces corps, Payen dissolvait la gutta brute dans le sulfure de carbone ; par évaporation de la liqueur filtrée, il obtenait des plaques minces d'où l'alcool froid extrait la fluavile ; en reprenant ensuite par l'alcool chaud, il isolait l'albane, laissant la gutta pure comme résidu insoluble.

La *fluavile* est une résine jaunâtre, diaphane, un peu plus lourde que l'eau, cassante et friable à froid. Elle se ramollit vers 50°, devient pâteuse à 60° (à 42° d'après Oudemans) et complètement fluide vers 100-110° ; elle se décompose à une plus haute température en donnant des résines (2). Elle se dissout dans l'alcool froid, l'éther, le benzène, l'essence de térébenthine, le sulfure de carbone, le chloroforme. Sa composition centésimale, d'après Oudemans, est :

	I	II	Calculé pour $C^{20}H^{32}O$
C	83,36	83,52	83,33
H	11,17	11,42	11,11
O	5,47	5,06	5,55
	100,00	100,00	99,99

L'*albane* est une résine blanche, cristalline, plus dense que l'eau, fusible à 160° (140° d'après Oudemans), inattaquable par l'acide chlorhydrique Elle est soluble dans le benzène, la térébenthine, le sulfure de carbone, le chloroforme et l'alcool bouillant. 100 parties d'alcool froid en dissolvent 5,1 p., à l'ébullition 51 parties. Ces dissolvants la laissent cristalliser par le refroidissement. Oudemans donne les chiffres d'analyse suivants :

	I	II	$C^{20}H^{32}O^2$
C	78,87	78,95	78,94
H	10,58	10,31	10,52
O	10,55	10,74	10,52
	100,00	100,00	99,98

Desséchée à 130°, l'albane a fourni des chiffres se rapprochant plus de $C^{20}H^{30}O^2$.

---

(1) L'intérêt de ce mémoire, autant que le nom de l'un des auteurs, nous ont engagé à le reproduire dans toute son étendue

(2) Le texte anglais dit *résines* ; le dictionnaire de Wurtz, article gutta-percha, auquel paraît emprunté ce résumé des anciens travaux sur la gutta-percha, dit plus justement : des *carbures d'hydrogène*.

Pour la *gutta* pure, le même auteur a trouvé le rapport C^5H^8 qu'il interprète par le multiple $C^{20}H^{32}$. Voici ses chiffres :

	I	II	III	Calculé pour C^5H^8	$C^{34}H^{54}$
C.	87,64	88,10	88,29	88,23	88,32
H	11,79	11,77	12,00	11,76	11,68
	99,43	99,87	100,29	99,99	100,00

En chauffant la gutta avec de l'acide iodhydrique concentré, on l'a transformée en carbures saturés bouillant à haute température.

De ses analyses, Miller a conclu à la formule $C^{20}H^{10}$.

En 1895, O. Oesterle [1] a publié quelques observations et résultats analytiques en désaccord avec ceux de ses devanciers. Il a purifié la gutta brute par extraction à l'alcool bouillant, repris le résidu par le chloroforme et précipité la solution filtrée par l'alcool ; la gutta s'est précipitée en même temps qu'une substance fibreuse que l'auteur a dénommée « guttane » ; celle-ci est instable, car si on la dissout plusieurs fois dans le chloroforme pour la reprécipiter dans l'alcool, elle se convertit graduellement en gutta Ceci est d'autant plus singulier que la guttane est censée contenir de l'oxygène et que l'on ne voit pas comment elle se réduirait dans les conditions de l'expérience pour donner l'hydrocarbure gutta.

Oesterle assigne à l'albane la formule $C^{40}H^{64}O^2$: elle fondrait à 165°. Chauffée pendant 24 heures en tubes scellés à 150° avec de la potasse alcoolique, elle se métamorphose en un hydrocarbure, l'*albène*, de formule indéterminée.

La fluavile est décrite comme une résine amorphe, friable, fondant à 82-85°.

D'après Greville Williams, la gutta fournit à la distillation sèche de l'isoprène C^5H^8, du caoutchène $C^{10}H^{16}$ et d'autres hydrocarbures moins volatils.

Partie expérimentale

Nous avons pensé utile de répéter les expériences d'Oudemans qui lui ont fait assigner à la gutta la formule $C^{10}H^{16}$. Dans ce but, nous nous sommes procuré une partie de la gutta commerciale la plus estimée [2]. Pour la débarrasser de ses résines nous l'avons dissoute dans du toluène. La liqueur a été décantée d'avec le dépôt de matières étrangères, puis additionnée d'acétone. Les résines albane et fluavile sont complètement solubles dans le mélange acétone-toluène.

Ce traitement a été répété cinq fois ; la gutta ainsi obtenue avait encore une teinte brunâtre et laissait de faibles cendres à la calcination. Nous l'avons alors dissoute dans le chloroforme sec et filtré la dissolution dans de l'alcool absolu. La gutta s'est précipitée sous la forme d'une masse d'un blanc de neige ; elle a été bien lavée, séchée et analysée.

	Trouvé	Calcul pour $C^{10}H^{16}$	$C^{34}H^{54}$
C	88,31	88,22	88,32
H	11,75	11,77	11,68
	100,06	99,99	100,00

Nous observerons tout de suite que la gutta est particulièrement oxydable ; l'absorption d'oxygène est si rapide avec le produit précipité, que nous avons éprouvé de grosses difficultés à préparer l'échantillon pur pour l'analyse.

Comme on le voit par les chiffres ci-dessus, il reste une incertitude sur la vraie formule de la gutta-l'analyse est impuissante à décider entre les formules en C^{10} ou C^{34}. La composition centésimale correspond à la vérité à la formule C^5H^8 ; mais on verra plus loin que le produit d'oxydation de la gutta, l'albane, contient vraisemblablement 34 atomes de carbone. On remarquera que les analyses d'Oudemans, que nous avons rappelées plus haut, correspondent aussi bien à la formule la plus complexe qu'à la formule plus simple. Nous avons essayé, par la cryoscopie ou par abaissement du point d'ébullition de la solution benzénique, de déterminer le poids moléculaire ; mais nous n'avons pu saisir aucun changement de point de solidification ou d'ébullition. Sans doute la gutta, comme le caoutchouc, possède un poids moléculaire très élevé : l'étude de ses dérivés dont nous parlons plus loin confirme cette appréciation.

Distillation sèche. — Cette opération jette peu de jour sur la constitution de la gutta. On sait que Greville Williams a trouvé que le caoutchouc et la gutta fournissent les mêmes produits de distillation. Ispatiew et Hittorf (*J. Prakt. Chem.*, 1897, p. 55) ont obtenu avec le caoutchouc un isoprène bouillant entre 33 et 38° qui, traité par l'acide bromhydrique, fournit un bromure $C^5H^{10}Br^2$ bouillant à 74-75° sous 16 millimètres de pression.

Nous avons distillé la gutta par portions de 200 à 250 grammes dans des cornues de verre ; le réfrigérant baignait dans un mélange de glace et d'acide chlorhydrique. L'huile condensée a été rectifiée

(1) *Arch. der Pharm.*, 230, p. 641.

(2) Il est à regretter que les auteurs ne précisent pas la source de la gutta avec laquelle ils ont expérimenté Rien ne prouve *a priori* que la gutta d'une provenance ait les mêmes propriétés que la gutta d'une autre région et surtout d'une autre origine botanique.

dans un appareil de Young. Les fractions bouillant en dessous de 100° ont donné une petite quantité (24,7 gr.) d'un liquide bouillant entre 34 et 38°. Le produit d'addition a été préparé en laissant en contact, à froid, une dizaine de grammes de cet isoprène avec un excès d'acide à 29 % HBr. On a versé sur de la glace, lavé l'huile foncée avec une solution de carbonate de soude puis à l'eau et extrait finalement à l'éther. La solution éthérée, séchée sur chlorure de calcium, a laissé, après évaporation du solvant, un liquide passant entre 95 et 104° sous 37 millimètres de pression. En rectifiant sous 10 millimètres de pression, on a obtenu 7,5 gr. d'huile incolore passant entre 66 et 67°. L'analyse a donné 68,7 % de brome; la formule $C^5H^{10}Br^2$ en exige 69,6 %.

L'assertion de Greville Williams touchant l'identité de l'isoprène fourni par le caoutchouc avec celui que donne la distillation sèche de la gutta se trouve ainsi démontrée. Nous avons essayé d'identifier un carbure défini des produits lourds de la distillation, mais sans succès. Tout ce que nous avons pu établir est qu'il s'y trouve un composé de formule $C^{10}H^{16}$, bouillant à 170° sous la pression atmosphérique, et un second carbure bouillant vers 280-300° sous une pression de 13 millimètres qui serait $C^{30}H^{48}$. Nous avons observé que les produits de distillation de la gutta contiennent toujours un peu d'oxygène, de 1 à 5 %.

Action du brome sur la gutta. — De la gutta débarrassée de résines par plusieurs dissolutions dans le chloroforme et précipitation par l'alcool, a été traitée par une solution chloroformique concentrée de brome. On a maintenu à l'ébullition durant 8 heures. Il s'est dégagé pendant la réaction de l'acide bromhydrique. On a ajouté de l'alcool pour déterminer la précipitation d'une poudre blanche qu'on a purifiée par redissolution dans le chloroforme et précipitation par l'alcool. Le produit a été finalement bouilli pendant 3 heures avec de l'alcool fort, puis séché à 90°. La poudre blanche amorphe obtenue a donné à l'analyse :

	Trouvé		Calculé pour	
	I	II	$C^{10}H^{16}Br^4$	$C^{17}H^{27}Br^7$
C	26,51	26,15	26,4	25,85
H	3,27	3,18	3,1	3,17
Br	70,96	70,96	70,5	70,98
	100,74	100,29	100,0	100,00

L'une ou l'autre des formules indiquées peut donc représenter notre bromure. Il est soluble dans le benzène, le toluène, le chloroforme ; insoluble dans l'alcool et l'eau. Chauffé à 120°, il a perdu de l'acide bromhydrique en laissant un résidu brun foncé, insoluble dans les solvants usuels. On a essayé de déterminer le poids moléculaire du bromure par abaissement du point de congélation du benzène ; la dépression était trop faible pour être mesurée, ce qui implique un poids moléculaire très élevé.

Action de l'acide iodhydrique sur la gutta. — De la gutta extraite des feuilles de l'*isonandra gutta* a été chauffée pendant 4 jours à 250° avec de l'acide iodhydrique concentré en tubes scellés. Après élimination de l'acide, on a fractionné le produit dans le vide. Durant le chauffage, il a passé quelques gouttes de liquide ; mais la fraction principale a distillé de 320 à 360° sous 20 millimètres de pression. L'huile, presque incolore, ainsi obtenue a donné à la combustion :

	Trouvé			Calculé pour		
	I	II	III	$C^{25}H^{42}$	$C^{27}H^{46}$	$C^{34}H^{58}$
C	87,26	87,57	87,55	87,72	87,56	87,20
H	12,59	12,45	12,65	12,28	12,44	12,80
	99 85	100,02	100,20	100,00	100,00	100,00

Poids moléculaire trouvé		364 et 372
Calcul pour	$C^{25}H^{42}$	342
»	$C^{27}H^{46}$	370
»	$C^{34}H^{58}$	466

La formule qui s'approche le plus du résultat de l'analyse et du poids moléculaire trouvé est $C^{27}H^{46}$; l'hydrocarbure saturé correspondant s'approche de la formule $C^{27}H^{56}$. On voit que la réduction est loin d'être complète. De plus, le squelette carboné a été certainement brisé ; il y a eu dépolymérisation. Il est difficile de concevoir un produit à 27 atomes de carbone dérivant de la gutta qui contienne un multiple de C^{10} ou de C^{17} (1). Nous n'avons pu pousser plus loin l'étude de ce produit, faute de substance.

Traitement de la gutta par l'acide nitro-sulfurique. — Un mélange de 3 parties d'acide nitrique et 1 partie d'acide sulfurique concentré agit violemment sur la gutta. Si l'on tient l'acide bien refroidi et qu'on ajoute la gutta par menus fragments, la réaction peut être conduite sans qu'il y ait des portions brûlées. On a traité ainsi de la gutta des feuilles et la solution a été séparée par passage sur de la laine de verre des portions de gutta inattaquées. On a versé la liqueur dans l'eau et obtenu un précipité jaune. Ce corps est azoté et présente les caractères d'un acide ; il est très soluble dans les lessives alcalines, d'où l'acide chlorhydrique le reprécipite en apparence inaltéré. Il est d'ailleurs insoluble dans les solvants organiques usuels.

(1) Cela ne s'explique que par une décomposition profonde de la molécule. C'est pourtant sur cette réaction d'hydrogénation par l'acide iodhydrique et sur les réactions pyrogénées, les plus brutales de toutes, comme disait Wurtz, que M. Berthelot a basé ses spéculations sur la structure des composés organiques. Chaque fois qu'un chimiste a essayé d'appliquer cette méthode, elle s'est trouvée impuissante ou trompeuse.

Voici les données analytiques :

	Trouvé I	Trouvé II	Calculé pour $C^{21}H^{31}Az^{3}O^{13}$	Calculé pour $C^{34}H^{54}Az^{5}O^{21}$
C	46,74	46.89	47,28	47.01
H	6,37	5.89	5,81	6,22
Az	8,04	8,75	7,88	8,07

La basicité déterminée par titrage au moyen de soude normale a été trouvée équivalente à 7,68 cc. d'acide 1/10 normal pour 0,985 gr. de substance.

Avec la première formule, en admettant l'acide tétrabasique, l'équivalence eût été de 7.40 cc. ; avec la deuxième formule, pour un acide hexabasique 6,81 cc., pour un acide heptabasique 7,94 cc.

On peut supposer, dans le premier cas, la formule :

$$C^{18}H^{27}(AzO^2)^3(COOH)^3OH$$

Dans la seconde hypothèse on aurait :

$$C^{20}H^{47}(AzO^2)^5(COOH)^4(OH)^3$$

ou

$$C^{29}H^{48}(AzO^2)^5(COOH)^5(OH)$$

Mais nous ne voyons aucune utilité à spéculer sur les probabilités de constitution de ce corps complexe, en l'absence de données plus précises.

Oxydation de la gutta. — Nous avons pensé que l'oxydation progressive de la gutta nous donnerait de meilleurs résultats. Nous avons constaté que la gutta, en dissolution dans l'éther, est particulièrement apte à fixer l'oxygène atmosphérique. Nous avons d'abord étudié cette réaction. De la gutta débarrassée de résine a été dissoute dans l'éther et exposée pendant 2 jours à l'air. Le résidu de l'évaporation était soluble en totalité dans l'acétone et dans l'alcool, preuve d'une oxydation complète, puisque la gutta est insoluble dans ces deux véhicules. La solution acétonique a laissé à l'évaporation une résine jaune, friable, que nous n'avons pu amener à cristalliser. Son analyse la rapproche cependant beaucoup de l'albane, substance nettement cristalline.

	Trouvé I	Trouvé II	Calculé pour $C^{17}H^{26}O$
C	82,65	83.23	82,92
H	10,72	10,76	10,57
O	6,63	6,11	6,51
	100,00	100,00	100,00

Poids moléculaire trouvé	413
» » calculé pour $C^{17}H^{26}O$	246
» » » » $(C^{17}H^{26}O)^2$	492

Par oxydation à l'air, en solution toluénique, on n'obtient pas le même produit. On a dissous 30 grammes de gutta dans du toluène et envoyé de l'air dans la liqueur maintenue chaude, pendant 14 jours. A la liqueur refroidie on a ajouté de l'acétone pour précipiter la gutta inaltérée ; mais on n'a obtenu qu'un dépôt insignifiant que l'on a séparé par le filtre.

Le filtrat a été distillé et a laissé un résidu solide, poisseux, à réaction acide, soluble dans l'alcool.

	Trouvé	Calculé pour $C^{12}H^{22}O^4$
C	63,03	62,61
H	9,10	9,06
O	27,87	28,33

A la distillation dans le vide, ce corps a laissé dégager de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique et du méthane. En même temps il a distillé un liquide à odeur prononcée de menthe poivrée et qui semble dérivé du produit d'oxydation primitif par perte des éléments de l'eau.

	Trouvé I	Trouvé II	Calculé pour $C^{12}H^{20}O^3$
C	67,49	68,26	67,98
H	9,09	9,13	9,53
O	23,42	22,01	22,49

Albane. — Nous avons fait plusieurs essais pour extraire de la gutta le composé Albane de Payen, également admis par Oudemans qui l'a formulé $C^{10}H^{16}O$. Jusqu'à présent nous n'avons pas réussi à isoler de la gutta une résine de cette composition, bien que nous ayons obtenu par oxydation de l'albane par l'acide chromique (voir plus loin) un corps dont l'analyse conduit à ces chiffres. Pour étudier les résines qui accompagnent la gutta, nous nous sommes procuré une très vieille gutta contenant beaucoup de produits d'oxydation. Nous l'avons extrait à l'alcool dans un appareil de Soxhlet. Par refroidissement il s'est séparé un corps amorphe blanc ; nous l'avons purifié par dissolution dans le chloroforme et précipitation avec l'alcool en répétant plusieurs fois l'opération.

Le produit séché était en poudre blanche, sans nulle apparence cristalline sous le microscope. Il était soluble dans l'acide acétique cristallisable, le chloroforme, l'éther, le benzène, l'acétone, le toluène et

l'alcool chaud. L'acide chlorhydrique concentré et chaud non plus que la soude caustique dilué ne l'attaquent. Cette substance n'a pas de point de fusion net ; vers 135° elle s'affaisse mais la fusion n'est complète que vers 160°.

Analyses :

	I	II
C	81,97	81,68
H	11,40	11,40
O	6,63	6,72

chiffres qui conduisent à la formule $C^{16}H^{26}O$. A divers indices, notamment à la solubilité seulement partielle dans l'éther de pétrole, nous avons reconnu que ce composé n'est pas homogène. La portion soluble dans l'éther de pétrole était cristalline, commençant à fondre à 150 et fondant finalement à 180°. Par recristallisation dans l'acétone le point de fusion extrême a pu être porté à 185° mais sans netteté suffisante. D'une solution mixte éther de pétrole-toluène, nous avons vu se déposer quelques cristaux aiguillés qui fondaient vers 121. Nous avons cherché d'après cela à isoler des constituants définis de notre albane brute en recristallisant le produit jusqu'à 50 fois dans un mélange d'alcool et d'acétone. Nous avons obtenu 5 fractions très différentes par le point de fusion ; toutes ces fractions commencent à se ramollir à 15-20° en dessous du point de fusion définitif.

Fraction 1 point de fusion	158
» 2 »	163
» 3 »	180
» 4 »	200

En refroidissant fortement les solutions acétone-alcooliques des fractions 3 et 4, on a obtenu quelques cristaux ou aiguilles ; on les a séparés et recristallisés dans l'alcool ; ils forment la fraction 5 point de fusion, 201-204°.

L'analyse de ces cristaux séchés dans le vide a donné :

	I	II	Calcul pour $C^{17}H^{26}O$	Calcul pour $C^{17}H^{28}O$
C	82,74	82,63	82,92	82,24
H	10,87	11,00	10,57	11,29
O	6,39	6,37	6,50	6,45

la portion non cristalline (de la fraction 4²) fondant à 190-197° a donné les chiffres :

	I	II	Calculé pour $C^{17}H^{28}O$
C	81,83	82,47	82,24
H	11,21	11,24	11,29
O	6,91	6,28	6,45

On a pu la distiller sans décomposition sous pression très réduite. Elle s'est condensée en une huile épaisse jaunâtre qui s'est concrétée en une résine d'apparence ambrée. On l'a fait recristalliser dans un mélange d'alcool et d'acétone sans nouvelle modification du point de fusion.

Nous concluons de ces expériences que l'albane est composé d'au moins deux substances dont l'une, cristalline, serait $C^{17}H^{26}O$, l'autre amorphe $C^{17}H^{28}O$. Nous rappelons ici que par oxydation de la gutta à l'air en liqueur éthérée, nous avons obtenu un corps de même composition centésimale, mais à poids moléculaire doublé.

Action du perchlorure de phosphore sur l'albane

On pouvait supposer que l'action du perchlorure de phosphore sur l'albane donnerait des indications sur la vraie grandeur moléculaire de ce composé. Ici encore notre attente a été déçue ; nous avons obtenu un produit de composition constante ; mais tout l'oxygène n'a pas été enlevé. Il semble qu'il se soit établi un équilibre entre les substances réagissantes.

Comme nous n'avons pu préparer que de faibles quantités d'albane cristallisée, nous nous sommes servis, pour ces expériences, du produit amorphe.

6 grammes de substance ont été broyés dans un mortier avec un excès de perchlorure de phosphore et le mélange a été versé dans l'eau glacée. Le produit insoluble a été recueilli, lavé à neutralité et séché ; c'est un solide jaune, soluble dans l'acétone, l'éther, le benzène, le chloroforme et l'alcool chaud. Purifié par cristallisation dans ce dernier solvant, il est en une masse qui, sous le microscope, paraît formée de cristaux homogènes. Point de fusion 170°. On a recommencé une seconde préparation avec les mêmes résultats. De nouvelles cristallisations n'ont pas modifié le point de fusion. L'analyse I se rapporte au premier produit, l'analyse II au second.

	I	II	Calculé pour $C^{40}H^{63}O^{3}Cl$
C	76,25	76,31	76,71
H	10,16	10,66	10,06
Cl	5,82	5,58	5,66
O	7,78	7,67	7,67
	100,00	100,00	100,00
Poids moléculaire	460,8	462	626,5

Si nous admettons que ce composé contient 1 atome de chlore, le nombre d'atomes de carbone correspondants est, d'après la première analyse, de 38,7, d'après la seconde de 40,4, c'est-à-dire, vraisemblablement, 40. Mais le poids moléculaire trouvé est bien inférieur à celui que l'on calcule pour C^{40}. De là la conclusion que nous avons affaire à un produit de composition moléculaire plus simple, mais chloré seulement en partie, par suite d'un équilibre de réaction (1). Ce produit mérite sans doute un nouvel examen.

Oxydation de l'albane. — Nous l'avons réalisée au moyen de l'acide chromique en solution acétique ou en solution chloroformique ; les produits obtenus dans chaque cas sont différents :

1° *En solution acétique a) 1 atome O pour 1 molécule d'albane.* On a dissous 5 grammes d'albane dans l'acide acétique cristallisable et ajouté 1,5 gr. d'acide chromique dissous dans le même réactif. Le mélange a été bouilli au réfrigérant à reflux puis versé dans l'eau. Il s'est séparé un précipité blanc. Après 2 cristallisations dans l'alcool, ce corps fondait à 145°. Les chiffres de la combustion conduisent à la formule la plus simple. $C^{12}H^{20}O$; mais le poids moléculaire s'accorde mieux avec $C^{34}H^{56}O^{3}$.

	Trouvé	Calculé pour I	II
C.	80,60	80,00	79,69
H	10,98	11,11	10,93
O.	8,42	8,89	9,37
Poids moléculaire	470 et 474	276 (2)	512

b) 2 atomes O pour 1 molécule d'albane. — On a traité comme précédemment 5 grammes d'albane par 2,6 d'acide chromique. Après 2 cristallisations dans l'alcool, le composé fond nettement à 166°. La formule la plus simple déduite de l'analyse est $C^{10}H^{16}O$, celle-là même qu'Oudemans a assignée à l'albane.

	Trouvé I	II	Calculé pour $(C^{10}H^{16}O)^3$	$(C^{10}H^{16}O)^4$
C.	— 78,67	78,71	78,95	—
H.	— 10,64	10,51	10,53	—
O.	— 10,74	10,74	10,53	—
Poids moléculaire	— 497,5	520,4	456	576

On voit que le poids moléculaire trouvé ne coïncide ni avec l'un, ni avec l'autre des multiples de la formule simple.

c) 3 atomes O pour 1 molécule d'albane. — On a traité 3,4 gr. d'albane par 2,6 gr. d'anhydride chromique. On a observé, durant la réaction, l'odeur nette de l'aldéhyde.

d et e) 4 atomes O pour 1 molécule d'albane. — On a traité 3 grammes et 5 grammes d'albane respectivement par 3,25 et 5,2 gr. d'anhydride chromique. Les choses se sont passées comme pour l'expérience *c* et les produits nous ont paru identiques. Nous en concluons que l'oxydation est maximum quand on emploie 3 atomes d'oxygène pour 1 molécule d'albane. Voici les analyses.

	c	*d*	*e*	Calcul pour $(C^8H^{12}O)$	$(C^8H^{13}O)$
C.	77,18	77,01	76,70	77,40	76,80
H.	10,11	10,20	10,17	9,68	10,40
O.	12,71	12,79	13,13	12,91	12,80
				$(C^8H^{12}O)^4$	$(C^7H^{13}O)^4$
Poids moléculaire	463	463	463	496	500

Nous trouvons encore un désaccord entre l'expérience et le calcul pour le poids moléculaire ; mais les analyses conduisent nettement aux rapports $C^8H^{13}O$.

2° *Oxydation en liqueur chloroformique.* — Nous avons constaté dans les oxydations en milieu acétique un dégagement d'aldéhyde. Il était probable d'après cela qu'il devait aussi se former de l'acide acétique. Nous avons cherché à le vérifier en oxydant l'albane dans un autre véhicule que l'acide acétique glacial. Les essais avec le benzène n'ont pas donné de résultats satisfaisants. Par contre, l'expérience a bien réussi avec le chloroforme. On a constaté la formation de l'acide acétique, dans certains cas aussi d'aldéhyde ; enfin toujours il s'est dégagé du gaz carbonique pendant la réaction.

a) 3 atomes d'oxygène pour 1 molécule d'albane. — On a dissous 3,314 gr. d'albane dans le chloroforme, ajouté 2,68 gr. d'anhydride chromique, puis 10,79 gr. d'acide chlorhydrique concentré, quantité suffisante pour dissoudre l'oxyde de chrome formé. Après la réaction on sépare la couche aqueuse où se retrouve l'acide acétique produit ; de la couche chloroformique on a séparé des cristaux fondant à 120-130° après recristallisation.

(1) Ou peut être par destruction partielle du composé chloré lors du traitement par l'eau ?
(2) Le texte porte imprimé par erreur 474.

b) 4 *atomes O pour* 1 *molécule d'albane.* — 3 grammes d'albane ont été traités par 3,25 d'anhydride chromique et 12 grammes d'acide chlorhydrique. La substance obtenue, recristallisée dans l'alcool, fondait à 133°.

c) 5 *atomes O pour* 1 *molécule d'albane.* — Employé 9,95 gr. d'albane, 13,45 gr. d'anhydrique chromique, 50 grammes d'acide chlorhydrique concentré. On a reconnu la formation d'aldéhyde et d'acide acétique. Les cristaux isolés de chloroforme fondent, après recristallisation à 120-125° et donnent à l'analyse les mêmes chiffres que ceux de l'opération précédente.

On notera que dans toutes ces expériences, l'ébullition avec reflux a été poussée jusqu'à complète réduction de l'acide chromique.

Voici le tableau des analyses et détermination de poids moléculaires :

Produits d'oxydation dans le chloroforme. Trouvé :

	Opérations		
	a	*b*	*c*
C	70,48	66,20	64,88
H	9,26	8,22	8,67
O	20,26	25,58	26,45
Poids moléculaire	416,5	440	324
Point de fusion	120-130°	133°	120-125°

	Calculé pour		
	$C^{14}H^{22}O^{3}$	$C^{17}H^{26}O^{5}$	$C^{17}H^{28}O^{5}$
C	70,58	65,81	65,38
H	9,24	8,39	8,97
O	20,18	25,58	25,65
Poids moléculaire	238	310	312
Poids moléculaire doublé	476	—	—

On a tenté une dernière oxydation en appliquant 5 atomes d'oxygène à 1 molécule d'albane; 3,58 gr. de cette substance ont été dissous dans du chloroforme et agités avec 4,84 gr. d'anhydride chromique dissous dans 18 grammes d'acide chlorhydrique concentré (1). Il s'est formé beaucoup d'aldéhyde et d'acide acétique. La couche chloroformique a fourni des cristaux ayant la même composition que le composé obtenu par oxydation dans l'acide acétique ; mais ce dernier fondait à 166° tandis que le produit obtenu dans le chloroforme fond à 144°.

Voici les données analytiques :

	Trouvé		Calculé
	I	II	pour $(C^{10}H^{16}O)^{3}$
C	79,16	78,57	78,95
H	11,01	10,81	10,53
O	9,83	10,62	10,52
Poids moléculaire	452	445	456

Nous croyons inutile, dans l'état actuel de nos connaissances, de spéculer sur les relations probables entre les différents composés que nous avons préparés. Il n'est que trop visible qu'ils ont besoin d'être examinés à nouveau, produits en plus grandes quantités et amenés à un meilleur état de pureté. Ils réagissent tous avec le perchlorure de phosphore pour donner des composés cristallins qui pourront jeter quelque jour sur leur constitution. Celle-ci étant connue, on pourra sans doute en tirer des conclusions relativement à la constitution du corps générateur la gutta.

Notre travail, avons-nous dit en commençant, n'est pas sorti de l'investigation préliminaire et nous le poursuivons dans les laboratoires de l' « University College » ; mais, tout incomplet qu'il soit, nous avons pensé le communiquer à la Société pour servir d'amorce et de jalon à d'autres études. Le sujet est vaste et difficile et l'on ne peut que souhaiter une coopération d'efforts pour lui faire faire de réels progrès.

---

(1) Les expérimentateurs ne disent pas s'ils se sont assurés de l'absence de chlore dans ces produits.

ESSENCES — PARFUMS

Sur les parties constitutives de l'essence d'acore

Par **MM. H. Thoms** et **R. Beckstrœm**

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XXXV, p. 3187.)

L'année dernière, nous avons publié une note préliminaire sur les parties constitutives de l'essence d'acore (Acorus calamus), en vue de nous réserver ce champ de travail. Nos recherches relatives à la composition de cette essence étant terminées, nous nous proposons d'en publier les résultats.

L'essence que nous avons étudiée a été gracieusement mise à notre disposition par la Maison Schimmel et Cie, à Leipsick. Elle avait les propriétés suivantes : densité, 1,0254 à 20° ; rotation optique. 0°,68 à la température de 26° et dans un tube de 20 millimètres. A la pression ordinaire elle distillait en majeure partie entre 272 et 340°. L'analyse a donné les nombres suivants :

0,1059 gr. de substance ont donné	0,2947 gr. CO^2	et	0,0905 gr. H^2O	
0,1832 » »	0,5094 »	et	0,1570 »	
C			75,89 ; 75,83 %	
H			9,56 ; 9,59 »	

Acides libres

L'essence d'acore présentant une réaction acide, même après rectification, 600 grammes de ce produit ont été dissous dans l'éther et agités à plusieurs reprises avec une solution de 2 % de carbonate de soude, et l'extrait aqueux traité par l'acide sulfurique étendu a été soumis à la distillation dans un courant de vapeur. La portion distillée a été neutralisée par le carbonate de soude et précipitée par le nitrate d'argent. Le précipité pesait 4,5 gr. L'analyse a donné des nombres qui répondaient à l'*heptylate d'argent*.

0,1800 gr. de substance ont donné 0,2352 gr. CO^2, 0,0854 H^2O et 0,0822 gr. Az

	C. 35,64 % ;	H. 5,31 % ;	Az. 45,47 %
Théorie : $C^7H^{13}O^2$	C. 35,44 »	H. 5,53 »	Az. 45,54 »

Le sel argentique a été décomposé à chaud par l'acide chlorhydrique et l'acide mis en liberté a été transformé en amide. En raison de la grande solubilité de celle-ci dans l'eau, le rendement obtenu a été très faible. Mais le point de fusion et l'analyse de l'amide ont démontré qu'on se trouvait en présence de l'acide heptylique normal. Le point de fusion de l'amide recristallisée dans le toluène était situé à 96°. L'addition d'amide α-heptylique obtenue au moyen d'œnanthol n'a pas modifié le point de fusion.

Analyse : 0,0481 gr. de substance ont donné 0,1143 gr. CO^2 et 0,0495 gr. H^2O

	C. 64,81 % ;	H. 11,51 %
Théorie : $C^7H^{13}O$. AzH^2	C. 65,04 »	H. 11,70 »

Les acides non entraînables par le courant de vapeur ont été précipités par l'acétate de plomb et les sels plombiques obtenus ont été mis à digérer avec l'éther, pour séparer les acides saturés et les acides non saturés. Le sel plombique insoluble dans l'éther a été décomposé à chaud par l'acide chlorhydrique. L'acide mis en liberté a pu être recristallisé dans un mélange d'eau et d'acétone et s'est trouvé être de l'acide *palmitique*. Rendement, 2,5 gr.

Analyse : 0,0995 gr. de substance ont donné 0,2733 gr. et 0,1114 gr. H^2O

	C. 74,91 % ;	H. 12,52 %
Théorie : $C^{16}H^{32}O^2$	C. 79,93 »	H. 1258 »

L'acide extrait du sel plombique, soluble dans l'éther, présentait une masse sirupeuse dont nous n'avons pu isoler aucun corps susceptible d'être analysé.

Phénols

Après élimination des acides libres, l'extrait éthéré de l'essence a été agité avec une solution à 2 % de potasse, dans le but d'isoler les phénols. L'extrait alcalin a été acidulé par l'acide sulfurique étendu et épuisé par l'éther. Après avoir chassé le dissolvant, on a obtenu un résidu sirupeux pesant 3,5 gr. Pour caractériser celui-ci, on l'a transformé en dérivé benzoylé. Recristallisé d'abord dans la ligroïne, ensuite dans l'alcool, ce dérivé présentait des cristaux rhombiques durs qui fondaient entre 70,5 et 70°.

L'analyse a démontré qu'on se trouvait en présence d'*eugénol benzoylé*.

0,2003 gr. de substance ont donné . . . . 0,5564 gr. CO^2 et 0,10829 H^2O

	C 75,76 % ;	H 6,04 %
Théorie : $C^{17}H^{16}O^3$	C 76,08 »	H 6,01 »

Mélangé avec de l'eugénol benzoylé pur, le produit obtenu a montré le même point de fusion qu'avant.

Les parfums

L'extrait éthéré, débarrassé des acides libres et des phénols, a été agité avec une solution concentrée de bisulfite de soude, l'extrait aqueux a été décomposé par le carbonate de soude et épuisé par l'éther. L'éther chassé. il est resté 5 grammes d'un liquide présentant l'odeur caractéristique de l'essence d'acore et dont l'analyse n'a permis de tirer aucune conclusion quant à la composition de ce parfum. Le liquide se décomposait à l'air en prenant une coloration jaune plus ou moins intense et laissait de longues aiguilles, dont la formation pouvait être accélérée en faisant bouillir le produit avec de l'eau. Après recristallisation dans l'eau, les aiguilles fondaient à 114° Transformée en oxime et soumise à l'analyse, la substance a donné des nombres correspondant à l'*asarylaldoxime*.

0,0527 gr. de substance ont donné . . . . 0,1085 gr. CO^2 et 0,0298 H^2O
C. . . . . . 56,15 % ; H. . . . . . 6,33 %
Théorie : $C^{10}H^{13}O^4Az$ C. . . . . . 56,83 » H. . . . . . 6,20 »

L'oxime fondait à 137°. La substance en question était donc l'*aldéhyde asarylique*.

Acides éthérifiés

L'essence traitée comme il vient d'être décrit, a été débarassée de l'éther et soumise à l'ébullition avec de la potasse alcoolique à 5 % pendant 24 heures, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. Au bout de ce temps, l'alcool a été éliminé par distillation et le résidu a été épuisé par l'eau. L'extrait aqueux a été acidulé par l'acide sulfurique étendu et soumis à la distillation dans un courant de vapeur. Des gouttelettes huileuses nageaient à la surface de la portion distillée, qui, au bout d'un certain temps, se sont solidifiées. Recristallisé dans un mélange d'eau et d'acétone, ce corps présentait des lamelles cristallines fusibles entre 61 et 62°. C'était de l'acide *palmitique*. La portion distillée séparée par le filtre de l'acide palmitique contenait de l'acide *acétique*. Elle a été neutralisée par le carbonate de soude, évaporée à siccité, le résidu a été repris par une petite quantité d'alcool absolu et précipité par le nitrate d'argent. Le sel argentique obtenu pesait 1,5 gr. Son analyse a donné des nombres correspondant à l'acétate d'argent :

0,2032 gr. de substance ont donné 0,1049 gr. CO^2 ; 0,0361 gr. H^2O et 0,1317 Az
C. . 14,08 % ; H. . 1,99 % ; Az. . 64,81
Théorie : $C^2H^3O^2Ag$ C. . 14,37 » H. . 1,81 » Az. . 64,85

Le résidu de distillation présentait des produits résineux en petite quantité qui s'étaient formés lors de la saponification de l'essence.

Traitement ultérieur de l'essence par distillation fractionnée

L'essence soumise au traitement indiqué plus haut, donnant à l'analyse les mêmes nombres que l'essence initiale, il a fallu recourir à la distillation fractionnée pour se faire une idée de sa composition.

Après la distillation, les fractions à point d'ébullition élevé ont laissé déposer une petite quantité de cristaux en forme d'aiguilles, dont la quantité augmentait après chaque distillation. Les cristaux ont été lavés à l'éther de pétrole et recristallisés dans l'alcool. Point de fusion, 168°.

L'analyse a donné des nombres correspondant à la formule $C^{15}H^{26}O^2$:

0,1156 gr. de substance ont donné . . . 0,3210 gr. CO^2 et 0,1145 gr. H^2O
0,1606 » » 0,4444 » et 0,1592 »
C. . 75,73 ; 75,47 % H. . 11,08 ; 11,09 %
Théorie : $C^{15}H^{26}O^2$ C. . 75,57 — H. . 11,00 —

La détermination cryoscopique du poids moléculaire dans l'appareil de Beckmann et en solution acétique a confirmé cette formule :

$$M = \frac{c \cdot p}{t} = \frac{39 \cdot 1,0408}{0,180} = 225. \qquad \text{Théorie : } C^{15}H^{26}O^2 \ldots\ldots 238$$

Nous donnons à ce corps le nom de *calaméone*.

L'existence de ce corps cristallisé dans l'essence d'acore avait déjà été observée par Schimmel et Cie (1) et par Soden et Rojahn (2). Ceux-ci lui ont assigné la formule $C^{15}H^{26}O^2$ sans le caractériser autrement. Ces auteurs ont bien voulu nous abandonner l'étude de ce composé.

Après 10 distillations fractionnées, les fractions obtenues n'ont plus laissé déposé de calaméone, même après avoir été abandonnées pendant plusieurs semaines à elles-mêmes à basse température. Cependant, en traitant les fractions par 25 % d'eau contenant de l'éther ou de l'éther de pétrole, nous avons obtenu une nouvelle cristallisation beaucoup plus considérable qu'avant et caractérisée par la prédominance de cristaux extrêmement durs. Recristallisés dans l'alcool, ils fondaient à 61°. L'analyse a montré que ce corps était l'*asarone*.

0,1435 gr. de substance ont donné . . 0,3648 gr. CO^2 et 0,1013 gr. H^2O
0,1323 » » 0,3353 » et 0,0934 »
C. . . 69,33 ; 69,12 % ; H. . . 7,90 ; 7,90 %
Théorie : $C^{12}H^{16}O^3$ C. . . 69,19 ; — H. . . 7,75 —

Oxydé par le permanganate de potasse, le produit obtenu a fourni de l'*aldéhyde asarylique* fusible à 114° et de l'acide *asaronique* fusible à 144°. L'analyse n'a laissé aucun doute quant à la composition

(1) *Schimmel's Bericht*, 1899, p. 8.
(2) *Pharm. Ztg.*, 1901, n° 24, p. 243.

des deux dernières substances, si bien que l'identité du corps cristallisé retiré de l'essence est parfaitement établie.

A côté de l'acide asarylique, il s'est formé, lors de l'oxydation, un corps peu soluble dans l'eau et qui, étendu sur une plaque de porcelaine dégourdie et lavée avec un peu d'alcool, exhalait le même arome que le principe odorant isolé de l'essence d'acore. Etant donné que celui-ci fournit de l'aldéhyde asarylique et forme par l'oxydation de l'asarone, on peut admettre qu'il est un produit d'oxydation intermédiaire entre l'asarone et l'aldéhyde asarylique.

La présence d'asarone dans l'essence d'acore a son importance, non seulement au point de vue du rapport générique entre le parfum et l'essence, mais elle explique encore l'indice de méthyle élevé trouvé par Benedikt et Grüssner [1]. Comme, abstraction faite de la petite quantité de parfum, l'asarone seule renferme des groupes métoxyle, il est possible de déterminer approximativement la teneur en asarone de l'essence d'acore par le dosage des groupes métoxyle.

Voici les indices de méthyle déterminés par la méthode Zeisel sur différentes essences d'acore :

	I	II	III	
	Fraction examinée	Essence d'acore exempte de terpène	Essence d'acore de la pharmacopée allemande	
Densité	1,0254 à 20°	1,0107 à 18°	0,9620 à 15°	0,9615 à 15°
Indice de méthyle	82,75	27,15	15,34	15,94
Teneur en asarone	38,21	12,56	7,08	7,38

Après avoir fractionné 40 fois notre essence, nous avons obtenu 7,5 gr. de calaméone et 40,0 gr. d'asarone. Par cette opération, l'essence a été décomposée en 12 fractions, dont l'analyse et les points d'ébullition peu constants dénotaient que l'on ne se trouvait pas en présence de corps homogènes. Nous avons cherché à séparer les parties constitutives de l'essence par des moyens chimiques.

La présence supposée d'un alcool ne s'est pas confirmée, car aucune portion de l'essence n'a pu être combinée au chlorure de calcium, ni être transformée en uréthane au moyen d'isocyanate d'éthyle.

Action de l'acide arsénique et de l'acide phosphorique sur les fractions

Ainsi que nous l'exposerons plus loin, nous avons trouvé dans la calaméone un corps analogue au cinéol. Etant donné que celui-ci forme des combinaisons avec l'acide arsénique et l'acide phosphorique en solution concentrée qui sont décomposées par l'eau, nous avons traité une petite quantité d'une fraction moyenne par ces acides. Il s'est produit une violente réaction qui s'est traduite par l'élévation de la température, la solidification et le brunissement du mélange. Après plusieurs tâtonnements, nous avons adopté le procédé suivant.

Parties égales d'essence — nous avons employé dans ce cas la fraction X bouillant entre 150 et 155° à 10 millimètres de pression — et d'acide arsénique en solution à 90 % sont intimement mélangées dans un mortier préalablement refroidi dans un mélange réfrigérant. Le mélange qui s'est solidifié en une pâte brune a été pétri avec de l'eau froide, jusqu'à ce que la masse ait pris une coloration blanche. Le produit a été broyé avec de l'éther de pétrole qui en a dissous une partie en formant une solution jaune. Le résidu blanc et pulvérulent a été dissous dans l'acétone, pour éliminer l'acide arsénique, reprécipité par l'eau et, après dessiccation à une température aussi peu élevée que possible, lavé d'abord à l'éther de pétrole et ensuite à l'éther.

Le corps présente une poudre blanche qui montre au microscope des prismes transparents et des fragments de cristaux. Il est complètement exempt d'arsenic. L'analyse a donné des nombres répondant à la formule de l'*asarone*.

0,1191 gr. de substance ont donné		0,3010 gr. CO^2		et 0,0820 H^2O	
0,2368 » »		0,5676 »		et 0,1608 »	
	C. . .	68 93 ; 68,83 % ;	H. . .	7,70 ; 7,60 %	
Théorie : $C^{12}H^{16}O^3$	C. . .	69,19 —	H. . .	7,75 —	

Le dosage des groupes métoxyle par la méthode Zeisel a révélé la présence de trois de ces groupes :

0,2533 gr. de substance ont donné	0,8501 AgI
Théorie : $C^{12}H^{16}O^3$	0,8572 »

La détermination cryoscopique du poids moléculaire a donné les nombres suivants :

En solution acétique :

$$M = \frac{c \times p}{t} = \frac{39 \times 1{,}8733}{0{,}1125} = 649{,}4.$$

En solution phénolique :

$$M = \frac{c \times p}{t} = \frac{76 \times 1{,}8124}{0{,}215} = 640{,}7. \qquad \text{Théorie : } C^{12}H^{16}O^3 \ . \ . \ . \ 624{,}4.$$

La supposition qu'il s'agissait ici d'un polymère de l'asarone a été confirmée par l'expérience. Une solution à 50 % d'asarone dans le pinène, traitée comme il a été décrit plus haut par l'acide arsénique, a fourni le même produit de réaction. De même, en faisant agir une solution à 88 % d'acide phosphorique, soit sur la fraction, soit sur une solution d'asarone, on a obtenu un produit identique. La réaction a été un peu plus vive et le produit obtenu était légèrement coloré en gris.

(1) *Chemiker Zeitung*, 1899, p. 1088.

L'asarone subit donc une polymérisation sous l'action de l'acide phosphorique ou de l'acide arsénique concentré, D'après les résultats de la détermination du poids moléculaire, 3 molécules d'asarone se combinent pour former une *parasarone* $(C^{12}H^{16}O^3)^3$.

La parasarone se transforme à 173°, en une masse transparente et vitreuse qui entre en fusion à 203°. Si on la chauffe pendant longtemps à 100°, elle fond directement à 203°, sans subir d'altération à 173°.

La parasarone est aisément soluble dans l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, l'acétone, le chloroforme et l'acide acétique glacial. Le dissolvant évaporé, on obtient une masse vitreuse à structure cristalline. Chauffée dans le vide, elle distille entre 175 et 225° (à 16 millimètres de pression) en se décomposant fortement. La moitié environ de la portion distillée se solidifie lorsqu'on remue le liquide au moyen d'une baguette de verre. La masse solidifiée a été débarrassée de la liqueur-mère par exposition sur une plaque poreuse, lavée à l'éther de pétrole et à l'alcool et épuisée par l'éther. La solution éthérée a laissé déposer des cristaux fusibles de 55 à 60°, identiques avec les cristaux d'asarone. Il s'est formé en même temps, par la distillation, une modification liquide, fusible au-dessus de 200° et insoluble dans l'éther.

L'oxydation de la parasarone par le permanganate ne fournit ni aldéhyde asarylique ni acide asaronique.

Les fractions après l'élimination de l'asarone

La portion soluble dans l'éther de pétrole et obtenue en traitant par l'acide arsénique la fraction 150 à 155° (10 millimètres), présentait après l'évaporation du dissolvant une huile jaune. L'analyse de cette huile nous a fait supposer que celle-ci était un alcool en $C^{15}H^{24}O$, mais l'étude plus approfondie du produit a montré qu'il renfermait encore de faibles quantités d'asarone. En faisant bouillir pendant une demi-heure avec de l'acide sulfurique à 50°, distillant dans la vapeur d'eau et rectifiant ensuite dans le vide, nous avons obtenu un *hydrocarbure* incolore dont l'analyse a donné des nombres répondant à la formule $C^{15}H^{22}$:

0,2235 gr. de substance ont donné. . .		0,7273 gr. CO	et	0,2198 gr. H^2O
	C	88,75 °/₀ ;	H	11,00 °/₀
Théorie : $C^{15}H^{22}$	C	89,04 »	H	10,98 »

Point d'ébullition : 151° (à 22 minutes de pression). Densité : 0,9336 à 22°

$A_D = -$ 2,50° à 22° C. et dans un tube de 20 mm.

$[\alpha]_D = -$ 13,38° à 22° C.

L'asarone peut encore être éliminée en faisant bouillir pendant longtemps les fractions avec l'acide arsénique. Nous avons employé à cet effet la fraction V, bouillant entre 132 et 134°. La fraction a été additionnée d'une solution à 90 °/₀ d'acide arsénique, le mélange a été abandonné à lui-même pendant quelques jours, épuisé par l'éther de pétrole et, après l'évaporation du dissolvant, le résidu a été traité comme il a été dit plus haut. On a de nouveau obtenu l'hydrocarbure $C^{15}H^{22}$ qui, cette fois, était dextrogyre :

0,1186 gr. de substance ont donné. . .		0,3865 gr. CO^2	et	0,1156 gr. H^2O
	C.	88,88 °/₀ ;	H.	10,90 °/₀
Théorie : $C^{15}H^{22}$	C.	89,04 »	H.	10,96 »

Point d'ébullition : 146° (19 minutes de pression). Densité : 0,9330 à 18°

$A_D = +$ 6,5° à 18° C. et dans un tube de 20 mm.

$[\alpha]_D = +$ 34,83° à 18° C.

En saturant à très basse température l'hydrocarbure en solution dans l'éther de pétrole, par le gaz chlorhydrique, on obtient un produit d'addition qui présente une huile qui ne distille pas sans se décomposer. Elle n'a donc pu être obtenu à l'état propre à l'analyse, mais le dosage de chlore a démontré qu'il s'agissait ici d'un produit d'addition de 1 molécule d'hydrocarbure et de 1 molécule d'acide chlorhydrique :

0,1241 de substance ont donné		0,07929 AgCl
	Cl	15,78 °/₀
Théorie : $C^{15}H^{22}$. HCl	Cl	14,86

Chauffé dans le vide ou avec de l'eau, le produit d'addition perd tout son acide chlorhydrique.

Avec le brome, l'hydrocarbure donne un produit de substitution, mais point de produit d'addition.

L'hydrocarbure $C^{15}H^{22}$ a aussi pu être isolé en traitant les fractions de l'essence en solution dans l'éther de pétrole par le gaz chlorhydrique sec.

L'asarone se dépose sous forme de précipité résineux, tandis que la solution renferme l'hydrocarbure à l'état de chlorhydrate liquide.

Pour éliminer l'acide chlorhydrique, le produit a été chauffé dans le vide et rectifié. L'hydrocarbure obtenu n'est pas tout à fait pur, mais l'analyse montre néanmoins que sa composition répond à la formule $C^{15}H^{22}$:

0,1052 gr. de substance ont donné . .		0,3411 gr. CO^2		et	0,1044 gr. H^2O
0,0976 » »		0,3162	»	et	0,0963 »
	C. . .	88,43 ; 88,36 °/₀ ;		H. . .	11,10 ; 11,04 °/₀
Théorie : $C^{15}H^{24}$	C. . .	88,16 —		H. . .	11,84 —
» $C^{15}H^{22}$	C. . .	89,04 —		H. . .	10,96 —

Nous avons donc isolé deux hydrocarbures répondant à la formule $C^{15}H^{22}$ et dont l'un, retiré de la fraction à point d'ébullition élevé, était lévogyre, tandis que l'autre était lévogyre. Ce fait s'accorde avec le pouvoir rotatoire des 19 fractions obtenues avec l'essence initiale.

En commençant par les fractions à point d'ébullition moins élevé, le pouvoir rotatoire d'abord positif, augmente d'intensité pour devenir négatif dans la fraction possédant le point d'ébullition le plus élevé.

Kurbatow (1) a assigné à l'hydrocarbure contenu dans l'essence d'acore la formule $C^{15}H^{24}$, mais il ne l'a obtenu à l'état pur qu'en le faisant bouillir pendant deux jours avec du sodium métallique. Il est probable que Kurbatow avait également entre les mains l'hydrocarbure $C^{15}H^{22}$ qui s'est transformé en $C^{15}H^{24}$ sous l'action du sodium métallique.

En terminant nous ferons remarquer que la résine qui reste après la distillation des fractions à point d'ébullition élevé renferme, à juger d'après l'indice de métoxyle, 73,26 % d'asarone :

0,2726 gr. ont donné . . . . . . 0,6759 gr. Agl = 0,1297 gr. $C^{12}H^{16}O^3$

Sur l'essence de rue allemande et sur la transposition de la méthylnonylcétoxime

Par **M. J. Houben.**

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XXXV, p. 3587.)

Pour les recherches — instituées déjà depuis bien longtemps — sur la transposition de la méthylnonylcétoxime, j'ai eu à me procurer des quantités relativement grandes de méthylnonylcétone, ce qui m'a amené à étudier la composition de l'essence de rue allemande, dont cette cétone forme la principale partie constitutive.

L'essence de rue allemande fournie par la maison Heine et Cie fondait à 9°,3 et présentait une fluorescence bleu marquée. Le phénomène de fluorescence est propre à plusieurs huiles essentielles et est, dans la plupart des cas, déterminée par la présence de composés azotés basiques qui contribuent souvent dans une mesure très large à la formation de l'arome de ces huiles. La *damascénine* (1), le principe fluorescent de l'essence de Nigella Damascena, est la première substance basique et azotée dont la présence ait été établie avec certitude dans une huile essentielle. L'importance que les bases azotées peuvent avoir pour la constitution de l'arome d'une essence a été reconnue pour la première fois par H. Walbaum (2) qui a découvert l'éther méthylique de l'acide anthranilique dans l'essence de néroli.

La présence d'indol établie par Hesse et Müller (3) dans l'essence de jasmin, celle de scatol dans le zibeth, celle d'éther méthylique de l'acide anthranilique dans l'essence de mandarines (4) ont fait naître la supposition que ces substances analogues pouvaient aussi exister dans d'autres huiles essentielles, surtout dans celles qui étaient douées d'une fluorescence. C'est pourquoi je me suis attaché à rechercher si le principe fluorescent de l'essence de rue n'était pas un corps basique L'expérience a démontré que c'était effectivement le cas

500 grammes d'essence ont été épuisés à six reprises par de l'acide sulfurique à 15 %, l'extrait acide a été neutralisé par la soude et épuisé par l'éther. L'extrait éthéré séché au moyen de sulfate de soude déshydraté était fluorescent. L'éther chassé, on a obtenu des traces d'un corps huileux qui se dissolvait dans les solvants organiques avec une fluorescence qui dépassait de beaucoup celle de l'essence primitive. En raison de la petite quantité de cette substance et de la difficulté que l'on éprouve à se procurer la matière première, nous n'avons pu étudier la nature du principe fluorescent.

Je me propose de reprendre ces expériences dès que j'aurai à ma disposition des quantités plus grandes d'essence.

Epuisée par une solution de soude l'essence de rue a cédé à celle ci une petite quantité d'un acide dont la principale portion a passé à la distillation entre 236 et 238°. Le point d'ébullition et l'odeur de cet acide font croire que l'on avait affaire à l'acide *caprylique*.

Epuisée à huit reprises par la soude caustique à 5 %, l'essence de rue a fourni 4 à 5 grammes de phénols à odeur forte et caractéristique.

Soumis à la distillation, ces phénols ont passé entre 228 et 253°. Les dernières gouttes se sont solidifiées dans le tube d'écoulement Lavée avec l'éther de pétrole la portion distillée solidifiée, a pris une couleur blanche éclatante. Elle était formée par un amas d'aiguilles fines fusibles à 156°. La portion distillée restée liquide a fourni une nouvelle quantité de cette substance par l'addition d'éther de pétrole.

La substance est sans doute identique au corps fusible entre 155 et 156° et découvert par Thoms (5) dans l'essence de rue.

Les cétones de l'essence de rue ont été éliminées par le bisulfite de soude, comme à l'ordinaire. La masse cristalline obtenue a été lavée à fond par l'alcool et l'éther, les cétones ont été séparées par distillation dans un courant de vapeur et rectifiées par distillation fractionnée 500 grammes d'essence de rue ont fourni 12 grammes environ de méthylheptylcétone et 355 grammes de méthylnonylcétone.

Méthylheptylcétone

Pour obtenir cette cétone à l'état pur il faut la soumettre à la distillation fractionnée réitérée, ce qui exige beaucoup de temps.

A l'état pur, elle bouillait entre 194 et 196° à la pression ordinaire, entre 80 et 82° à la pression de

---

(1) *Pharmaceut. Centralblatt*, t XXXI, p. 173 et 191. — (2) *Berichte*, t. XXXII, p. 1512.
(3) *Berichte*, t. XXXII, p. 2612.— (4 *Journ. prakt. Ch.*, t. LXII, p. 135. — (5) *Ber. d. Pharm. Ges.*, t. II, p. 8.

15 millimètres. Thoms (1) indique le point d'ébullition 85 à 90° à 7 millimètres de pression. Mes données concordent, par contre, avec celles de Soden et Heule (2) qui ont extrait la cétone en grande quantité de l'essence de rue algérienne.

Ces auteurs indiquent le point de fusion 193 à 194°. Thoms aurait donc eu entre les mains une cétone impure.

0,1964 gr. de substance ont donné . . .		0,5463 gr. CO^2	et	0,2247 gr. H^2O	
0,2100 »	» . . .	0,5835 »	et	0,2407 »	
	C	75,97 ; 75,88 °/0	H. .	12,80 ; 12,82 °/0	
Théorie : $C^9H^{18}O$	C	75,98 —	H. .	12,76 —	

La cétone qui présente un liquide clair a une odeur plus forte et plus agréable que la méthylnonylcétone. Elle ne se solidifie pas dans le mélange réfrigérant.

Méthylheptycarlbinol.

La réduction de la cétone a été effectuée en solution éthéro-aqueuse au moyen de sodium. A côté de carbinol, il s'est formé en petite quantité une substance à point d'ébullition plus élevé C'était probablement la méthylheptylcarbinolpinacone. Le carbinol, liquide incolore à odeur agréable, bouillait entre 193 et 194° à la pression atmosphérique et entre 90 et 91° à la pression de 12 millimètres.

Analyse : 0,2522 gr. de substance ont donné		0,6924 gr. CO^2	et 0,3172	et	0,3172 gr. H^2O
	C	74,98 °/0	H. . . .		14,07 °/0
Théorie : C^9H^{20}. . . .	C	74,92 »	H. . . .		13,98 »

Diméthytheptylcarbinol.

Cet alcool tertiaire a été obtenu en faisant agir une solution éthérée d'iodure de méthylmagnésium sur la méthylheptylcétone retirée de l'essence de rue algérienne et possédant les mêmes constantes que la cétone extraite de l'essence de rue allemande. 10 grammes de cétone ajoutés goutte à goutte à une dissolution de 1,6 gr. de magnésium dans une solution éthérée d'iodure de méthyle ont fourni le carbinol correspondant avec un rendement presque théorique.

La majeure partie de ce carbinol a passé à la distillation entre 96 et 98° (à 13,5 millim. de pression) comme un liquide parfaitement limpide et incolore et a donné à l'analyse les nombres suivants :

0,1698 gr. de substance ont donné. . .		0,4711 gr. CO^2	et	0,2145 gr. H^2O
	C	75,79 °/0	H. .	14,13 °/0
Théorie : $C^{10}H^{22}O$	C	75,87 »	H. .	14,01 »

Le carbinol ne s'est pas solidifié par refroidissement à —15°. Il présente l'isomère d'un linalool hydruré :

```
CH³. CH. CH. CH². CH². C(OH). CH². CH³          CH³. (CH²)⁶. C(OH). CH³
     |                  |                                     |
    CH³                CH³                                   CH³
        (Tétrahydrolinalool)                       (Diméthylheptylcarbinol)
```

L'odeur du carbinol est agréable et rappelle celle du linalool.

Méthylnonylcétone.

Etant donné que les données que nous possédons sur cette cétone ne sont pas bien concordantes, un soin particulier a été apporté à sa préparation à l'état pur, Elle possédait les constantes suivantes :

Densité 0,8295 à 15° et 0,8263 à 20°. Point de solidification + 13°.

Point d'ébullition 228 à 230° à la pression atmosphérique ; 120° à 18 millimètres et 118° à 18 millimètres de pression.

En poussant la distillation fractionnée plus loin, je n'ai pas réussi à obtenir un produit présentant d'autres constantes. Thoms (3) a trouvé le point d'ébullition 223 à 224° et Soden et Heule (4) celui de 230 à 231°.

Il est très probable que le produit examiné par Thoms était souillé de méthylheptylcétone dont le point d'ébullition est situé plus bas que celui de la méthylnonylcétone C'est aussi pour cette raison que la proportion de carbone trouvée à l'analyse a été de 0,2 à 0,4 °/0 inférieure à celle prévue par la théorie.

La cétone possédant les constantes indiquées plus haut a fourni à l'analyse les nombres suivants :

0,2605 gr. de substance ont donné. . .		0,7403 gr. CO^2	et	0,3070 gr. H^2O	
0,2004 »	« . . .	0,5697 »	et	0,2351 »	
	C	77,61 ; 77,64 °/0	H. .	13,18 ; 13,12 °/0	
Théorie : $C^{11}H^{22}O$	C	77,57 —	H. .	13,03 —	

Charabot-Dupont-Pillet (5) ont décrit récemment la méthylnonylcétone comme un liquide présentant une fluorescence bleu-violet Le produit que j'ai préparé n'avait pas la moindre fluorescence.

(1) *Ibid.*, p. 16.
(2) *Pharm Zeitsch.*, t. XLVI, p. 277.
(3) *Berichte pharm. Ges.*, t. II, p. 8.
(4) *Loc cit.*
(5) *Les huiles essentielles*, p. 238.

Le produit obtenu par Thoms (1) n'était pas non plus fluorescent. La fluorescence observée par les auteurs français était sans doute imputable à la présence du corps basique que j'ai mentionné au commencement de cette note.

Si l'on traite la méthylnonylcétone par le brome en refroidissant le mélange au moyen de la glace, il se produit une substitution accompagnée d'un dégagement tumultueux d'acide bromhydrique. Il y a fixation de trois atomes de brome et formation d'une huile jaune et lourde qui, même dans le vide, ne distille pas sans se décomposer.

Méthylnonylcarbinol.

50 grammes de méthylnonylcétone ont été réduits par le sodium en milieu éthéro-aqueux. Comme produits de réaction, j'ai obtenu le méthylnonylcarbinol et la méthylnonylcarbinolpinacone. Le point d'ébullition du carbinol était situé à 115°, à la pression de 10 millimètres, et à 120° à celle de 10 millimètres. Liquide incolore et d'odeur très agréable. L'analyse a donné les nombres suivants :

0,1788 gr. de substance ont donné. . .		0,5010 gr. CO^2 et	0,2264 gr. H^2O
	C.	76,52 %	H. . 14,16 %
Théorie : $C^{11}H^{24}O$	C.	76,66 »	H. . 14,04 »

L'acétate de cet alcool bouillait à 122° (11 millimètres de pression).

Méthylnonylcarbinolpinacone.

La pinacone s'est formée par la réduction de la cétone dans la proportion de 10 à 15 % du rendement total. Elle est solide à la température ordinaire, mais elle reste facilement à l'état de surfusion. Son point de fusion est situé à 215° (10 millimètres de pression), c'est-à-dire à 100° environ plus haut que celui du carbinol.

Analyse : 01980 gr. de substance ont donné		0,5599 gr. CO^2 et	0,2457 gr. H^2O
	C.	77,23 %	H. . 13,88 %
Théorie : $C^{22}H^{46}O^2$	C.	77,11 »	H. . 13,54 »

Diméthylnonylcarbinol.

De même que le diméthylheptylcarbinol, cet alcool a été obtenu par la réaction de Grignard. Il s'est formé avec un rendement presque quantitatif sous forme d'une huile un peu épaisse et incolore à odeur agréable. Il bout entre 117 et 118° à 12,5 mm. de pression.

Analyse : 0,1999 gr. de substance ont donné		0,5650 gr. CO^2 et	0,2552 gr. H^2O
	C.	77,19 %	H. . 14,28 %
Théorie : $C^{12}H^{26}O$	C.	77,34 »	H. . 14,07 »

Ainsi que je l'ai mentionné au commencement de cette note, tous les composés décrits plus haut ont été étudiés à la suite de mes recherches sur la transposition intramoléculaire de la méthylnonylcétoxime sous l'action de l'acide sulfurique concentré. Cette transposition ne se fait que dans le sens indiqué par les travaux de Hantsch. Au cours de ses intéressantes recherches sur la configuration des cétoximes de la série grasse, ce chimiste a soumis entre autres la méthylpropylcétoxime normale à la transposition suivant Beckmann (2). Parmi les produits de dédoublement basiques des amides d'acides ainsi formés, il a trouvé beaucoup de propylamine et peu de méthylamine. Avec la méthylhexylcétoxime, le produit dominant était l'héxylamine, tandis que la méthylamine se trouvait en quantité bien restreinte. « L'huile qui se forme dans la transposition de la méthylhexylcétone se compose donc presque exclusivemennt par l'hexylacétamide ». A la fin de son travail, Hantsch (3) dit :

« Les cétoximes étudiées qui contiennent le groupe méthyle d'un côté, les groupes éthyle, propyle, isopropyle, hexyle, de l'autre côté, se dédoublent de préférence en acide acétique d'une part et en éthylamine, propylamine, isopropylamine et hexylamine d'autre part.

Le dédoublement en acides propionique, butyrique, isobutyrique et heptylique d'une part, et méthylamine d'autre part, n'a lieu que dans une proportion relativement faible. Chez toutes les oximes répondant à la formule de constitution $CH^3 . C(= Az . OH) . C^nH^{2n+1}$ les configurations :

$$\begin{matrix} CH^3 . C . C^nH^{2n+1} \\ \| \\ Az . OH \end{matrix} \quad \text{sont favorables, les configurations} \quad \begin{matrix} CH^3 . C . C^nH^{2n+1} \\ \| \\ HO . Az \end{matrix}$$

sont défavorables à la transposition.

C'est-à-dire, de tous les radicaux alcooliques, le groupe méthyle exerce l'action la plus fortement répulsive sur l'oxhydrile du groupe oxime chez les cétoximes.

Si l'on compare les quantités d'amines et d'acides formés par les termes extrêmes (méthyléthylcétoxime et méthylhexylcétoxime), on trouve que la quantité de produits formés par la configuration favorisée augmente au dépens des produits fournis par la configuration non favorisée à peu près en raison de l'augmentation du poids moléculaire du radical alcoolique. En d'autres termes, la nature du second radical alcoolique exerce une influence sur la configuration : plus le radical est grand, et le groupe méthyle est éloigné de l'oxhydryle de l'oxime, plus la configuration :

$$\begin{matrix} CH^3 . C . C^nH^{2n+1} \\ \| \\ Az . OH \end{matrix}$$

déjà favorable par elle-même à la transposition devient favorisée. »

(1) *Ber. pharm. Ges.*, t. II. — (2) *Berichte*, t. XXIV, p. 4021. — (3) *Berichte*, t. XXIV, p. 4023.

D'après tout ce qui précède, on devrait s'attendre à ce que, dans la transposition de la méthylnonylcétoxime, l'amine supérieure, c'est-à-dire l'acétylnonylamine, fût obtenue en quantité encore plus grande que ce serait pour le cas de la méthylhexylcétoxime.

Thoms, qui a effectué la transposition de la méthylnonylcétoxime, confirme la conclusion de Hantsch, mais ne mentionne comme produit de cette transposition que l'acétylnonylamine.

J'ai obtenu, par contre, en opérant la même transposition, à côté d'acétylnonylamine, une quantité considérable de méthylamide de l'acide *caprique*. 50 grammes de méthylnonylcétoxime mis en opération ont fourni (après saponification de l'amide) 16 grammes d'acide caprique pur, fusible à 31,5° et bouillant entre 148 et 156° (à 11 millimètres de pression). L'analyse de cet acide a donné les nombres suivants :

0,1879 gr. de substance ont donné. . . .		0,4782 gr. CO^2	et	0,2014 gr. H^2O	
	C	69,50 %	H. .	19,99 %	
Théorie : $C^{10}H^{20}O^2$	C	69,71 »	H. .	11,71 »	

Je me propose d'étudier sur d'autres oximes jusqu'à quel point le changement de conditions influe sur le sens de la réaction de Beckmann.

Sur l'essence de tubéreuse et son développement au cours de l'enfleurage.

Par **M. Albert Hesse.**

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XXXVI, p. 1459).

Les phénomènes qui accompagnent la formation d'huiles essentielles dans l'organisme végétal, n'ont été étudiés jusqu'en ces dernières années qu'au moyen du microscope (1). Les appareils dont on se sert habituellement dans les laboratoires de chimie végétale pour l'étude des échanges nutritifs dans la plante, se prêteraient mal à l'étude *chimique* de la teneur en essence des *fleurs cueillies* et de la formation d'essence au cours de l'enfleurage. Car les fleurs qui, la plupart du temps, sont très volumineuses par rapport à leur poids, contiennent ou développent des quantités minimes d'essence. Il faudrait donc employer de très grands appareils pour que les recherches ne fussent pas entachées de trop grandes erreurs. Pour donner une idée des conditions qu'il faudrait réaliser pour mener à bonne fin cette sorte de recherches, il suffira de rappeler que, pour former 1 kilogramme, il faut 8 000 à 10 000 fleurs de jasmin, que ce kilogramme de fleurs de jasmin occupe un volume de 20 litres, qu'il ne renferme que 0,2 gr. d'essence et ne produit en 24 heures que 1,8 gr. d'essence.

Dans une série de mémoires publiés antérieurement (2), j'ai montré que l'étude comparée des procédés particuliers employés dans l'industrie des parfums dans le midi de la France et la détermination de la composition des parfums de jasmin obtenus par ces procédés, permettait non seulement de se rendre compte de la valeur relative des différents procédés, mais encore des processus physiologiques qui aboutissent à la formation d'essence dans les fleurs cueillies. Pour cela il a fallu : 1° déterminer par *extraction* ou par *distillation* la quantité d'essence contenue dans un poids considérable de fleurs fraîches ; 2° déterminer la proportion d'essence qui passe dans la pommade lors de l'enfleurage pendant 24 heures et la quantité d'essence qui reste dans les fleurs épuisées ; 3° étudier la composition exacte de chaque huile essentielle obtenue.

Au mois d'août et de septembre de 1902, j'ai eu l'occasion de répéter et de confirmer mes expériences avec les fleurs de jasmin au lieu même de leur production (Grasse) et d'instituer, d'autre part, des recherches parallèles sur la *récolte de tubéreuse*.

A Grasse, le traitement des tubéreuses en vue de l'obtention du parfum est le même que pour les fleurs de jasmin. On a recours soit à l'extraction par un dissolvant volatil, soit à l'enfleurage. Comme produits, on a, dans le premier cas, l' « essence concrète de tubéreuse » ou, après élimination de la cire végétale, la « tubéreuse pure ou liquide » ; dans le second cas, la « pommade de tubéreuse ».

J'ai pu faire à Grasse l'étude très exacte des deux procédés. *La détermination de la teneur en essence des tubéreuses*, c'est-à-dire l'extraction et la distillation des fleurs a été effectuée dans le laboratoire de la maison Heine et Cie, à Grasse A la fabrique Schmoller et Bompard, à Grasse, j'ai pu suivre exactement l'enfleurage des fleurs de jasmin et de tubéreuse grâce à l'obligeance de M. Honoré Guichard, copropriétaire de la fabrique, auquel je tiens à exprimer ici ma vive reconnaissance.

L'huile essentielle des fleurs de tubéreuses

Cette essence n'est ni connue dans le commerce, ni décrite dans les ouvrages concernant les essences, bien que le parfum de tubéreuse ait déjà été étudié à deux reprises.

En 1899, Verley (3) a fait savoir que, de même que de la pommade de jasmin, il aurait extrait de la pommade de tubéreuse une essence renfermant 10 % d'une cétone répondant à la formule $C^{3}H^{20}O$ et dénommée *tubérone*. Pour ce qui est des propriétés de cette cétone, à laquelle Verley a assigné sous réserve une formule de constitution analogue à celle de l'*irone*, nous n'avons rien appris depuis.

Schimmel et Cie (4) n'ont pu déceler la présence de cette cétone dans l'essence concrète de tubé-

---

(1) Pfeffer. — *Pflanzenphysiologie*, t. I, p. 501.
(2) *Moniteur scientifique*, 1900, 1901, 1902.
(3) *Bull. soc. chim. Paris*, t. XXI, p. 306.
(4) *Aprilbericht*, 1903, p. 75.

reuse. En soumettant à la distillation fractionnée le produit obtenu en distillant l'essence concrète dans un courant de vapeur, ils ont par contre, retiré de la fraction 60 à 140°, après destruction des composés non saturés par le permanganate de potasse, un éther de l'acide benzoïque impur, qu'ils considèrent, en raison de son odeur, comme étant l'éther méthylique *de l'acide benzoïque*.

La fleur de tubéreuse (polyanthes tuberosa) qui est bien une de celles qui se prête le mieux à la fabrication des parfums, fleurit au mois d'août et de septembre. Sur une tige haute de 1 mètre environ, les boutons bleu gris sont serrés l'un contre l'autre, formant une espèce de ballon. Tous les matins *un seul* des boutons sort du ballon, et c'est cet unique bouton qui est cueilli. Le jour suivant, c'est le tour d'un second bouton, et ainsi de suite jusqu'au dernier bouton.

La plupart des fleurs sont encore *fermées* en arrivant à la fabrique ; *elles ne s'ouvrent que sur le châssis pendant l'enfleurage*. Celui-ci est le même que pour les fleurs de jasmin. Sur la plaque de verre du « châssis » enduite de deux côtés d'une couche de 2 à 3 millimètres de graisse, on répand les fleurs, et on place les châssis en série les uns sur les autres. De cette manière, on obtient une série d'espaces vides superposés (50 centimètres × 50 centimètres × 5 centimètres) ayant pour base la plaque de verre enduite de graisse et couverte de fleurs et fermés en haut par la couche de graisse de la plaque superposée. Au bout de 3 jours, les fleurs sont enlevées et remplacées par des fleurs fraîches. Mais cette fois, on renverse les châssis, de façon à ce que les fleurs se trouvent sur la couche de graisse qui fermait les espaces vides dans le premier enfleurage. On procède ainsi jusqu'à ce que la pommade soit saturée d'essence (on change de fleurs 30 à 36 fois). Suivant la quantité de fleurs employées, la pommade est plus ou moins riche en essence. Mais le soin que l'on apporte aux opération, la température, etc., jouent aussi un rôle considérable dans la qualité des pommades.

Les expériences dont la description suit ont été faites avec de grandes quantités de fleurs, une portion déterminée du produit obtenu a été employée pour les dosages et les résultats ont été rapportés à 1 000 kilogrammes de fleurs.

I. — Distillation des fleurs de tubéreuse fraiches

La distillation des fleurs de tubéreuse fraîches a fourni un produit qui avait une odeur très désagréable. Comme pendant la distillation l'essence de tubéreuse paraît subir une profonde décomposition, les essais de distillation n'ont pas été poursuivis.

II. — Extraction des fleurs de tubéreuse fraiches

Comme moyen d'extraction, on a employé principalement de l'éther de pétrole. Les dissolvants miscibles à l'eau, comme l'éther sulfurique, l'alcool, etc., s'emparent non seulement de l'essence de tubéreuse et des matières extractives, mais encore d'une portion du suc cellulaire des fleurs. Des extraits ainsi obtenus on ne parvient que difficilement à isoler l'essence.

Au début de la récolte, on n'a obtenu que 36 grammes d'essence par 1 000 kilogrammes de fleurs ; plus tard, le rendement est monté à 56 grammes. L'essence avait les propriétés suivantes :

Densité, 1,007 à 15° ; rotation optique : 30°,45 (dans un tube de 100 millimètres) ; indice d'acide, 22 ; indice de saponification ; 224.

La lessive de saponification renfermait 12 à 13 °/$_0$ d'acide benzoïque (par rapport à l'essence), de l'acide anthranilique, mais point d'acide salicylique (voir plus bas). Contrairement à ce qui a été observé dans l'extraction de l'essence de jasmin, l'éther méthylique de l'acide anthranilique a pu être décelé *dans les premiers produits d'extraction*, soit avant la distillation dans un courant de vapeur d'eau, soit dans l'extrait distillé. La recherche de cet éther a été effectuée d'après la méthode d'Erdmann (1) ; le dosage a été opéré d'après la méthode de Hesse et Zeitschel (2). D'après les résultats de ce dosage, l'essence de tubéreuse renferme 1,13 °/$_0$ d'éther méthylique de l'acide anthranilique.

Pour déterminer si l'éther de pétrole a extrait la *totalité* de l'essence, et pour établir exactement la teneur en essence des fleurs de tubéreuses, une grande quantité de fleurs épuisées a été distillée dans un courant de vapeur. La portion distillée obtenue avait une odeur repoussante. Le rendement était très faible (10 grammes environ par 1 000 kilogrammes de fleurs) ; les propriétés physiques de l'essence n'ont pu être déterminées à cause de la présence d'une matière cireuse. La recherche de l'éther méthylique de l'acide anthranilique a donné un résultat négatif.

En additionnant le rendement maximum, obtenu par l'extraction au plus fort de la récolte, et la quantité d'essence obtenue par distillation, on trouve que 1 000 kilogrammes de fleurs de tubéreuse ne renferment que 66 grammes environ d'essence (56 + 10).

III. — Enfleurage des fleurs de tubéreuse

a) *Pommade de tubéreuse*. — La pommade a été obtenue en traitant sur les châssis 894 kilogrammes de graisse parfaitement exempte de toute essence ou parfum, par 1 770 kilogrammes de fleurs de tubéreuse. L'opération a fourni 818 kilogrammes de pommade. Cette pommade renfermait 1,68 gr. d'essence par kilogramme. Les 818 kilogrammes de pommade contenaient donc 1 374 grammes d'essence, ce qui montre que, *soumis à l'enfleurage*, 1 000 *kilogrammes de fleurs de tubéreuse cèdent au corps gras* 801 *grammes d'essence*.

Cette essence *de fleurs de tubéreuse* avait les propriétés suivantes :

Densité, 1,012 à 15° ; indice d'acide, 32,7 ; indice de saponification, 256,3. Teneur en éther méthylique de l'acide anthranilique, 5,1 °/$_0$. L'essence débarrassée de cet éther avait une densité de 1,0075 et un indice de saponification de 226,3.

(1) *Berichte*, t. XXV, p. 24.
(2) *Berichte*, t. XXV, p. 2355.

Ces propriétés concordent avec les résultats des analyses faites sur les pommades de tubéreuse du commerce pendant plusieurs années. Quelques-uns de ces résultats sont consignés dans le tableau suivant :

Date de l'analyse	Essence par kilogramme de pommade	Propriétés			
		Densité	Rotation optique	Indice de saponification	Teneur en éther méthylique
Récolte de 1898					
25/III 1899	2,2 gr.	1,035	— 2° 30′	280	—
25/VII 1899	1,4 »	1,018	—	243	5,4 %
Récolte de 1900					
30/VIII 1901	0,8 gr.	1,028	—	252	—
25/V	1,7 »	1,009	—	—	3,2 %

b) *Résidus d'enfleurage.* — En raison de la grande teneur en eau des fleurs de tubéreuse, les fleurs résultant de l'enfleurage pendant trois jours sont encore blanches. Elles possèdent une odeur plus forte que les fleurs fraîches. La teneur en essence de ces résidus d'enfleurage a été déterminée par extraction et distillation. 1 000 kilogrammes de fleurs résiduaires ont fourni 91 grammes (extraction et distillation subséquente) ou 65 grammes (distillation), en moyenne 78 grammes d'essence, dont les propriétés étaient les suivantes :

Densité, 1,043 à 15° ; rotation optique, 3°21′ ; indice de saponification 225,4. Teneur en éther méthylique, 2 %.

L'enfleurage de 1 000 kilogrammes de fleurs de tubéreuse a donc fourni en tout 801 grammes + 78 grammes = 879 grammes d'essence, par conséquent 13,32 fois autant que par l'extraction et la distillation des fleurs fraîches (1).

Les fleurs de tubéreuse développent donc pendant l'enfleurage 12 fois autant d'essence qu'elles en renferment à l'état frais.

Parties constitutives de l'essence de tubéreuse et de l'essence de fleurs de tubéreuse (2)

Les propriétés des deux essences, en particulier leur haute densité et la teneur élevée en éthers, permettent de conclure à la présence d'*éthers aromatiques.* C'est pourquoi j'ai orienté mes recherches de ce côté et trouvé que les deux essences renfermaient de l'*éther méthylique de l'acide anthranilique*, de l'*alcool benzylique* (libre et éthérifié), *des éthers de l'acide benzoïque* (parmi lesquels l'éther *benzylique* de l'acide benzoïque) et d'autres éthers aromatiques. L'essence de tubéreuse qui passe dans la pommade contient, en outre, l'éther *méthylique de l'acide salicylique* qui fait défaut dans l'essence de tubéreuse. Je crois utile de donner quelques détails sur la recherche de ces éthers.

1° *Ether méthylique de l'acide anthranilique.* — La recherche et le dosage de cet éther dans les extraits distillés et non distillés ont donné des résultats à peu près identiques. En employant des quantités relativement grandes d'essence non distillée, le précipité obtenu au moyen de mélange d'éther et d'acide sulfurique était huileux et contenait plus d'acide sulfurique qu'il ne devrait contenir d'après sa teneur en éther méthylique. Dans ce cas, l'indice de neutralisation est sans valeur pour le dosage de l'éther ; il ne faut tenir compte que de l'indice de saponification. Les résultats obtenus ont été vérifiés par la pesée de l'acide anthranilique retiré d'une quantité relativement grande de précipité. On peut déceler de petites quantités d'acide anthranilique en diazotant et combinant au β-naphtol. Il se forme une matière colorante qui se dissout en violet dans l'acide sulfurique.

2° *Ether méthylique de l'acide salicylique.* — Après la séparation du précipité d'éther anthranilique, la solution éthérée a été agitée avec une solution de bicarbonate de soude, pour éliminer l'acide sulfurique en excès, desséchée au moyen de sulfate de soude déshydraté, refroidie et traitée par la potasse alcoolique demi-normale jusqu'à coloration rouge par la phénolphtaléine. Il s'est formé un précipité cristallin ou, dans quelques cas, huileux qui était un mélange de sels potassiques de phénols et d'éther méthylique de l'acide salicylique. Le produit dissous dans l'eau a été acidulé, épuisé par l'éther et la solution éthérée a de nouveau été reprise par la potasse alcoolique demi-normale. En déterminant *séparément* la quantité d'alcali nécessaire pour neutraliser et pour saponifier le mélange, on a des indications approximatives sur la teneur en éther méthylique et phénols du dépôt.

3° *Alcools.* — Dans l'analyse d'une essence de fleurs de tubéreuse, j'ai employé, pour isoler l'éther méthylique de l'acide salicylique et les phénols, une lessive *aqueuse* de potasse au lieu d'une lessive

(1) En réalité la quantité d'essence est encore plus grande, car une partie du parfum se volatilise pendant l'exposition des fleurs sur les châssis, et une autre partie reste dans la graisse qui adhère aux fleurs résiduaires.

(2) L'auteur désigne sous le nom d'*essence de tubéreuse* l'essence qui préexiste dans les fleurs et sous celui d'*essence de fleurs de tubéreuse* l'essence qu'elles développent par l'enfleurage.

alcoolique. Comme je l'ai fait ressortir dans un autre travail [1], cette vieille méthode ne donne pas de bons résultats lorsqu'il s'agit d'une essence riche en éthers, vu que ceux-ci sont partiellement saponifiés dans ces conditions. C'est ce qui est arrivé dans le cas mentionné. L essence régénérée a été utilisée pour le dosage des alcools par la méthode basée sur l'emploi de l'anhydride phtalique. Deux fractions pesant ensemble 9 grammes passant, entre 75 et 125° à 8 millimètres de pression, possédant une densité de 0,966 à 0,967 et un indice de saponification de 22 et 50, ont fourni 2,2 gr. = 20 °/₀ d'alcools. Ceux-ci avaient une densité de 1,0255, une rotation optique de 3°20′ et passaient à la distillation en majeure partie (75 °/₀) entre 206 et 214°. Cette fraction bouillant de 206 à 214° était plus lourde que l'eau ; traitée par l'anhydride acétique, elle a fourni un produit sentant l'acétate de benzyle ; oxydée par le mélange chromique, elle a engendré de l'aldéhyde benzoïque. L'oxydation à froid de 1,1 gr. de la fraction a fourni 0,95 gr. d'acide benzoïque, à côté de petites quantités d'autres acides. L'huile isolée au moyen d'anhydride phtalique était donc formée en majeure partie par l'alcool *benzylique* qui est contenu, à l'état partiellement éthérifié, dans l'essence de fleurs de tubéreuse.

A côté de cet alcool, l'essence renferme encore des alcools non saturés.

4° *Ethers de l'acide benzoïque et autres composés aromatiques.* — La solution éthérée traitée par la potasse alcoolique, pour éliminer les phénols et l'éther méthylsalicylique, a été soumise à la distillation pour chasser le dissolvant et récupérer l'essence. Dans cette opération, on a retrouvé 80 °/₀ de l'essence employée. Le produit avait les propriétés suivantes : densité, 1,022 à 15° ; indice de saponification, 154. Comme ces nombres dénotaient la présence d'autres éthers aromatiques, une portion du produit débarrassé de l'éther méthylanthranilique, des phénols et de l'éther méthylsalicylique a été oxydée par le permanganate de potasse jusqu'à coloration rose persistante. En employant pendant longtemps cette méthode pour isoler les éthers et les alcools aromatiques, j'ai été conduit à adopter le mode opératoire suivant, pour le traitement de la lessive d'oxydation : Le dépôt de peroxyde de manganèse n'est pas séparé par le filtre, mais détruit, ainsi que le permanganate de potasse en excès, par un courant de gaz sulfureux. On obtient ainsi une solution claire à la surface de laquelle la majeure partie de l'essence non attaquée surnage. Le reste de l'essence et les acides formés dans l'oxydation sont récupérés par l'extraction à l'éther. La séparation ultérieure des acides est effectuée comme il a été indiqué antérieurement.

L'oxydation de l'essence mentionnée plus haut fournit 25 °/₀ d'une huile essentielle ayant une densité de 1,047, une rotation optique de + 1°, un indice de saponification de 285,6 et résistant à l'action du permanganate de potasse. Des lessives d'oxydation, on a isolé, en outre, une certaine quantité d'acide acétique et d'acides gras, 30 °/₀ d'un acide cristallin. Par recristallisation dans l'eau ce produit a pu être dédoublé en une portion moins soluble et fusible entre 121 et 122° (acide benzoïque) et une portion plus soluble et fusible entre 157 et 160°.

D'après la communication citée plus haut de la maison Schimmel et Cie, l'huile essentielle résistant à l'action du permanganate serait formée par l'éther méthylique de l'acide benzoïque. Bien que j'aie opéré sur plus de 20 fois la quantité d'essence de fleurs de tubéreuse employée par Schimmel et Cie, je ne puis encore me prononcer avec certitude sur la question de savoir si l'éther méthylique de l'acide benzoïque appartient aux parties constitutives normales de l'essence de tubéreuse.

Voici pourquoi.

5 grammes de l'essence inoxydable par le permanganate ont été soumis à la distillation fractionnée, les fractions ont été saponifiées, et les acides cristallins formés ont été dosés.

Nos	Poids des fractions	Point d'ébullition	Indice d'acide	Indice de saponification	Acides cristallins obtenus	
					Poids	°/₀
I	0,20 gr.	jusqu'à 199°	0	175	0,79	60,8
II	0,95 »	199 à 215°	6,0	294,8		
III	1,30 »	225 à 240°	2,0	302,4	1,05	80,8
IV	2,40 »	au-dessus de 240°	»	291,2	1,10	46,0

Dans les lessives de saponification des fractions III et IV, on a trouvé de l'acide butyrique à côté de l'acide cristallin. L'odeur de l'acide cristallin dénotant la présence d'acide phénylacétique, j'ai cherché à séparer cet acide par recristallisation du produit dans l'eau dans laquelle l'acide phénylacétique est plus soluble que l'acide benzoïque. En recristallisant 2,6 gr. de mélange, la première cristallisation (1,6 gr.) fondait entre 119 et 120°. Le point de fusion de la seconde cristallisation (0,259) était situé entre 114 et 120°. Les liqueurs-mères ont été épuisées par l'éther, celui-ci a été chassé, et le résidu a été recristallisé : point de fusion 114 à 116°. Je n'ai donc pas réussi à isoler le second acide dont la présence paraît probable.

L'*essence neutre* obtenue en épuisant les lessives de saponification par l'éther et chassant le dissolvant, sentait le camphre et l'eucalyptol et pesait 1,5 gr. Elle présentait une huile lourde qui, oxydée par le permanganate de potasse à froid, a fourni 1 gramme environ d'un acide cristallin. Recristallisé, celui-ci fondait entre 121 et 122° et était essentiellement formé par l'acide benzoïque. Il en résulte que l'huile neutre est en majeure partie constituée par l'alcool benzylique et que le mélange d'éthers inoxydable par le permanganate contient des quantités considérables d'éther benzylique de l'acide benzoïque.

L'huile qui résulte de l'oxydation de l'essence de fleurs de tubéreuse par le permanganate n'est donc

(1) *Chemische Zeitschrift*, t. II, p. 434.

pas, comme dans le cas de l'essence de fleurs de jasmin, un corps homogène, mais un mélange d'éthers benzoïques (parmi lesquels se trouve l'éther benzylbenzoïque) et d'autres éthers résistant à l'action du permanganate (éthers de l'acide butyrique et de l'acide phénylacétique). Si l'éther méthylique de l'acide benzoïque existe dans l'essence de fleurs de tubéreuse, on ne pourra en déceler la présence qu'en employant de *très grandes quantités* d'essence. Car, ainsi que le montrent d'une part les points d'ébullition, les indices de saponification et les quantités d'acide benzoïque isolées par la saponification, d'autre part, les propriétés et les proportions (30 %) du produit de saponification neutre, l'essence renferme beaucoup plus d'éthers de l'acide benzoïque à point d'ébullition élevé que d'éther méthylique de cet acide bouillant à 198°.

On voit qu'en combinant rationnellement les procédés décrits antérieurement, il est possible d'isoler et de doser en partie les composés qui forment l'essence de fleurs de tubéreuse sans qu'il soit nécessaire de décomposer l'essence brute par la distillation fractionnée. Je m'occupe actuellement de l'analyse quantitative des matériaux qui sont en ma possession et que j'ai préparés moi-même et je me réserve de publier plus tard les résultats de mes recherches.

De tout ce qui a été exposé plus haut, on peut tirer les conclusions suivantes :

A. — Résultat pratique

L'extraction des fleurs de tubéreuse est encore beaucoup plus désavantageuse que l'extraction des fleurs de jasmin. Pour la tubéreuse, comme pour le jasmin, l'enfleurage est le seul procédé qui permette d'utiliser rationnellement les matériaux coûteux. Car ce n'est que par ce procédé qui n'empêche pas la survie des fleurs cueillies que l'on peut retirer l'essence qui se forme pendant la survie.

Il faut admirer les inventeurs de ce procédé qui, tout en partant d'un point de vue faux, ont su par une observation pratique très soignée élaborer empiriquement cette élégante méthode.

B. — Résultats chimiques et physiologiques

1° Les faibles quantités d'huile essentielle contenue dans la fleur de tubéreuse (0,0066 % environ) renferment des proportions considérables d'éthers aromatiques [parmi lesquels l'éther méthylique de l'acide anthranilique (1,13 % = 0,75 gr. par 1 000 kilogrammes de fleurs), des éthers de l'acide benzoïque (12 à 15 % = 8 à 10 grammes par 1 000 kilogrammes de fleurs), de l'alcool benzylique libre et éthérifié.

2° Les fleurs de tubéreuse développent pendant l'enfleurage 12 *fois* environ la quantité d'essence contenue primitivement dans les fleurs. L'essence produite renferme, à côté des composés qui viennent d'être mentionnés, de l'éther méthylique de l'acide salicylique. Les fleurs résiduaires renferment une essence analogue.

3° Il existe une analogie intéressante entre les fleurs de jasmin et les fleurs de tubéreuse cueillies : pendant la survie des fleurs, il se passe des processus physiologiques qui aboutissent à la formation de quantités considérables de parfums.

La présence d'éther méthylique de l'acide anthranilique ne peut être décelée dans la fleur de jasmin. Mais cet éther se forme en grande quantité avec l'indol lors de l'enfleurage. Par contre, la fleur de tubéreuse renferme l'éther méthylique de l'acide anthranilique déjà *préformé*. Une nouvelle quantité relativement grande de cet éther se forme encore pendant l'enfleurage. D'après la teneur de l'essence de fleurs de tubéreuse (5 %) et de l'essence retirée des fleurs résiduaires (2 %), on peut calculer que cette production s'élève à 42,3 gr. d'éther méthylique de l'acide anthranilique par 1 000 kilogrammes de fleurs, c'est-à-dire 56 fois autant que la fleur renferme à l'état frais. Pendant l'enfleurage, il se forme aussi de l'éther méthylique de l'acide anthranilique dont la présence n'a pu être décelée dans la fleur fraîche.

Les deux fleurs ont cela de commun que les parfums qu'elles contiennent à l'état préformé ou qui se forment pendant l'enfleurage appartiennent en majeure partie à la série aromatique.

Sur la présence de nérol, nouvel alcool terpénique non saturé dans les huiles essentielles.

Par MM. **H. v. Soden** et **O. Zeitschel**.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1903, p. 265).

Dans un travail publié récemment sur l'essence d'orange, MM. Hesse et Zeitschel (¹) font savoir qu'ils ont extrait des essences d'orange de provenance française, un alcool terpénique $C^{10}H^{18}O$ qui possède une odeur rappelant celle des roses et qui ressemble beaucoup au géraniol. L'arome de cet alcool que les auteurs appellent « nérol » serait plus fin que celui du géraniol.

L'étude de cet alcool et surtout son utilisation technique sont à peu près impossibles en raison du prix élevé de l'essence de néroli, laquelle ne renferme que quelques centièmes de nérol. Nous nous sommes donc attachés à rechercher une autre source de nérol et nous avons réussi à trouver dans l'huile de petit grain, provenant de la distillation des feuilles, des branches et des jeunes fruits de l'orange amère, des matériaux appropriés à la préparation de cet alcool.

Extraction du nérol de l'huile de petit grain

Le procédé est dans ces grandes lignes le même que celui employé pour l'obtention de l'essence de néroli.

L'essence de petit grain (Paraguay ; densité, 0,8865 à 15° ; $\alpha = +4°35'$; teneur en éthers, 47 %, exprimée en acétate de linalyle) est saponifiée à la température ordinaire pendant 12 heures par la quantité suffisante de potasse alcoolique. L'huile saponifiée et bien lavée à l'eau est rectifiée dans un courant de vapeur et ensuite séparée par distillation fractionnée dans le vide en terpènes et linalool, d'une part, et en une fraction à point d'ébullition élevé et formée principalement par du géraniol, du terpinéol et du nérol (densité, 0,890 ; rendement, 15 à 20 %). En faisant bouillir cette fraction pendant 1 à 2 heures avec de la benzine et de l'anhydride phtalique au bain-marie, le géraniol et le nérol sont transformés en éthers acides de l'acide phtalique. Du produit de la réaction, on élimine d'abord l'anhydride phtalique en excès par congélation, on fait dissoudre les éthers phtaliques bruts dans un excès de soude caustique suffisamment étendue et on épuise par l'éther jusqu'à ce que ce dissolvant n'extraie plus aucun principe odorant.

Les éthers phtaliques ainsi purifiés sont précipités par l'acide sulfurique étendu et saponifiés par la potasse caustique à la température ordinaire ou au bain-marie. La lessive de saponification traitée par l'eau laisse déposer le nérol qui contient encore une forte proportion de géraniol et qui est rectifié dans le vide.

L'élimination du géraniol peut être très bien effectuée à l'aide de chlorure de calcium qui se combine au géraniol pour former un produit solide insoluble dans l'éther de pétrole. Le nérol brut est broyé avec son poids de chlorure de calcium exempt d'eau et réduit en une poudre fine, la masse obtenue est abandonnée pendant plusieurs heures à elle même et finalement épuisée par l'éther de pétrole. On chasse le dissolvant, on lave le nérol à l'eau et on rectifie dans un courant de vapeur ou dans le vide. Le rendement en nérol de l'essence de petit grain est d'environ 2 %.

Le nérol extrait de l'huile de petit grain est une huile incolore et possède les propriétés, ainsi que l'arome du nérol extrait de l'essence de fleurs d'orange. A l'état étendu, son arome est plus frais que celui du géraniol.

Analyse :	C.	77,39 % ; 77,52 % ;	H.	11,70 ; 11,65 %
Théorie : $C^{10}H^{18}O^{10}$	C.	77,92 —	H.	11,69 —

Densité, 0,880 à 15° ; rotation optique, ± 0

Point d'ébullition à la pression atmosphérique, 225 à 227°

Point d'ébullition à 25 minutes de pression

122 à 124°	19 % ;	Densité	0,878 à 15°
124 à 125°	28 »	»	0,880 »
125 à 125°	34 »	»	0,880 »
125 à 225,5°	16 »	»	0,880 »
125,5 à 140°	3 »	»	0,880 »
	100 %		

En solution chloroformée le nérol fixe exactement 4 atomes de brome, 1,54 gr. de nérol (poids moléculaire, 154) dissous dans 75 grammes de chloroforme sont refroidis au moyen de glace et traités goutte à goutte par une solution chloroformée de brome contenant 80 grammes de cet élément par litre jusqu'à coloration jaune persistante. Employé 40,4 cc. de la solution de brome ; théorie, 40 centimètres cubes.

La manière dont le nérol se laisse isoler, montre qu'à l'inverse du géraniol, il ne forme pas, avec le chlorure de calcium, de composé solide et insoluble dans l'éther de pétrole.

En nous basant sur les données indiquées plus haut, nous croyons pouvoir admettre que l'alcool nouveau isolé comme il vient d'être décrit est un composé homogène souillé de petites quantités (10 à 15 %) de géraniol. Bien entendu, nous chercherons à obtenir le nérol à l'état parfaitement pur en vue de le caractériser par ses dérivés. Il est à prévoir que ces expériences seront de longue haleine.

Hesse et Zeitschel ont soumis leur nérol extrait de l'essence de fleurs d'orange à une purification ultérieure qui consistait à chauffer l'alcool pendant 12 heures au bain-marie avec de l'anhydride phtalique.

Nos expériences personnelles nous ont amenés à la conclusion que ce traitement n'offre pas d'avantage, les deux alcools étant attaqués par l'anhydride phtalique à peu près dans la même proportion.

Acétate de néryle $CH^3.COO.C^{10}H^{17}$

Cet éther s'obtient en faisant bouillir pendant 1 heure du nérol avec 1 fois et demie son poids d'anhydride acétique et un peu d'acétate de soude anhydre. Huile mobile, dont l'odeur rappelle celle de l'acétate de géranyle. Point d'ébullition à 25 millimètres de pression, 134° ; densité à 15°, 0,917 ; indice de saponification 286,1 (théorie, 286).

Analyse :		Théorie : $CH^3COO.C^{10}H^{17}$
C.	72,95 %	73,47 %
H	10,18 »	10,20 »

FORMIATE DE NÉRYLE HCOO. $C^{10}H^{17}$

On obtient le formiate de néryle en traitant à froid le nérol par son poids d'acide formique à 98 % et abandonnant le mélange à lui-même pendant 24 heures à la température ordinaire. L'éther bien lavé et purifié par distillation fractionnée avait une densité de 0,928 à 15° et bouillait entre 119 et 121° à la pression de 25 millimètres. Son odeur rappelait celle du formiate de géranyle.

Le fait que la présence de nérol n'a pas été jusqu'à présent décelée dans les huiles essentielles s'explique probablement par la grande similitude qui existe entre cet alcool et le géraniol. Nous supposons que toutes les essences contenant des quantités plus ou moins grandes de géraniol — essences de rose, essence de géranium, essence de citron — renferment aus i du nérol. La recherche de celui ci dans les essences permettra non seulement de corriger les données que nous possédons actuellement sur la teneur des essences en géraniol, mais encore d'expliquer les divergences entre différents auteurs en ce qui concerne les corps désignés par les noms de réuniol, rhodinol, citronellol et géraniol.

Notice sur le nérol.

Par MM. H. Soden et W. Treff.

(*Chemiker-Zeitung*, 1903, p. 897).

En isolant le nérol de l'huile de petit grain, nous avons constaté que cet alcool renfermait encore de petites quantités de géraniol qui ne pouvaient pas être éliminées par le procédé employé (transformation du géraniol en sa combinaison avec le chlorure de calcium, qui est peu soluble dans l'éther de pétrole). Nous avons réussi, après nombre d'expériences à trouver une méthode qui permet d'obtenir un nérol exempt de géraniol et parfaitement pur. Nous publions ci-dessus les propriétés du produit ainsi obtenu. Quant au procédé de purification lui-même, ayant fait l'objet d'une demande de brevet, il sera publié plus tard.

Le nérol pur présente une huile incolore qui possède un arome de rose encore plus agréable que le produit extrait de l'essence de petit grain ou de néroli et contenant encore du géraniol.

Densité, 0,8813 à 15° C. Rotation optique, ± 0

Point d'ébullition, 226 à 227° à la pression ordinaire (785 m.)

125° à la pression de 25 mm.

Le nérol fixe exactement 4 atomes d'oxygène par addition et répond à la formule $C^{10}H^{18}O$.

Analyse : 0,2502 gr. de substance on donné 0,7132 gr. CO^2 et 0,2670 gr. H^2O

	C.	77,74 %;	H.	11,85 %
Théorie $C^{10}H^{18}O$	C.	77,92 »	H.	11,69 »

Le *néryldiphényluréthane* (C^6H^5). 2Az. COO. $C^{10}H^{17}$ cristallise dans l'alcool en aiguilles brillantes et incolores fusibles entre 52 et 53°

Analyse : 0,2150 gr. de substance ont fourni 0,6218 gr. CO^2 et 0,1514 gr. H^2O

	C.	78,88 %;	H.	7,82 %
Théorie : $C^{23}H^{27}O^2Az$	C.	79,08 »	H.	7,74 »

Hesse et Zeitschel attribuent au néryldiphényluréthane, qu'ils ont obtenu au moyen de nérol contenant encore du géraniol, le point de fusion 73 à 75°. Leur produit est sans aucun doute un mélange de néryldiphényluréthane et de géranyldiphényluréthane (fusible à 82°).

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 4 janvier 1904. — Etat de l'Académie des sciences au 1er janvier 1904.

Sciences mathématiques, Section I : Géométrie. — MM. Jordan, Poincaré, Picard, Appell, Painlevé, Humbert.

Section II : Mécanique. — MM. Lévy, Boussinesq, Deprez (Marcel), Sarrau, Léauté, Sébert.

Section III : Astronomie. — MM. Janssen, Lœwy, Wolf, Callandreau, Radau, Deslandres.

Section IV : Géographie et navigation. — MM. Bouquet de la Grye, Grandidier, Bassot, Guyon, Hatt, Bertin.

Section V : Physique générale. — MM. Mascart, Lippmann, Becquerel, Potier, Violle, Amagat.

Sciences physiques. — Section VI : Chimie. — MM. Troost. Gautier, Moissan, Ditte, Lemoine, Haller.

Section VII : Minéralogie. — MM. Fouqué, Gaudry, Bertrand, Lévy, Lapparent, N...

Section VIII : Botanique. — MM. Van Tieghem, Bornet, Guignard, Bonnier, Prillieux, Zeiller.

Section IX : Economie rurale. — MM. Schlœsing, Chauveau, Duclaux, Muntz, Roux, Schlœsing fils.

Section X : Anatomie et zoologie. — MM Ranvier, Perrier, Chatin, Giard. Delage, Bouvier.

Section XI : Médecine et chirurgie. — MM. Marey, Bouchard, Guyon, Arsonval (d'), Lannelongue, Laveran.

Secrétaires perpétuels. — M. Darboux pour les sciences mathématiques, M. Berthelot pour les sciences physiques.

Académiciens libres. — MM. Freycinet (de Saulses de), Haton de la Goupillière, Cailletet, Bischoffsheim, Brouardel. Laussedat, Carnot, Rouché, Picard, Labbé.

Associés étrangers. — MM. Kelvin (lord), Lister, Newcomb, Suess, Hooker, Schiaparelli, Koch, N...

Correspondants. Sciences mathématiques. Géométrie. — MM. Salmon, Schwartz. Klein, Méray, Zeuthen, Mittag-Lœffler, Dedekind Nœther, N..., N...

Mécanique. — MM. Sire, Considère, Amsler, Vallier, Boltzmann, Dwelshauvers-Déry, Bazin, Duhem, Zeuner, N...

Astronomie. — MM. Struve, Lockyer, Huggins, Stephan, Hall, Langley, Anwers. Rayet, Perrotin, Backlund, Gill, Bakhuyzen (van de Sande), Christie, André, Baillaud, Hill.

Géographie et navigation. — MM. Teffé (baron de), Grimaldi (prince de Monaco), Nansen, Helmert, Colin (R P). Gallieni, Bienaymé, Normand, Davidson, Oudemans.

Physique générale. — MM Crova, Rayleigh (lord), Bichat, Blondlot, Hittorf, Van der Waals, Michelson Gouy, Benoit, Lorentz.

Sciences physiques. Chimie. — MM. Williamson, Lecoq de Boisbaudran, Bayer (von), Roscœ, Cannizzaro, Ramsay, Mendeleeff, Fischer (Emile), Sabatier, Forcrand (de).

Minéralogie. — MM. Gosselet, Geikie, Richthofen (baron de), Tschermak, Depéret, Rosenbusch, Péron, Zittel (von), Œhlert, Klein.

Botanique. — MM. Clos, Grand'Eury, Masters, Treub, Schwendener, Pfeffer, Strasburger, N..., N..., N...

Economie rurale. — MM. Houzeau, Arloing, Pagnoul, Gayon, Kuehn, Winogradski, Yermoloff, Laurent, N. ., N...

Anatomie et zoologie. — MM. Agassiz, Fabre, Sabatier, Retzius, Bergh, Lankaster (Ray). Lortet, Maupas, Van Beneden.

Médecine et chirurgie. — MM. Lépine, Hergott, Engelmann, Leyden (von), Mosso. Burdon-Sanderson, Zambaco, Czerny, Baccelli, N...

Changements survenus parmi les membres depuis le 1er janvier 1903

Membres décédés. Section de géographie et navigation. — M. de Bussy.
Section de minéralogie. — M. Munier-Chalmas.
Associé étranger décédé. — Sir George-Gabriel Stokes.
Membres élus : Section de géographie et navigation. — M. Bertin.
Section de minéralogie. — M. Munier-Chalmas.
Section d'économie rurale. — M. Schlœsing fils.
Académicien libre élu. — M. Labbé.
Associé étranger élu. — M. Koch.
Membre à remplacer. — M. Munier Chalmas.
Associés étrangers à remplacer. — Sir George Gabriel Stokes.

Changements survenus parmi les correspondants depuis le 1er janvier 1903

Correspondants décédés : Section de Géométrie. — MM. Cremona et Lipschitz.
Section de Mécanique. — M. J. William Gibbs.
Section de Botanique. — M. Sirodot.
Section d'Economie rurale. — M. Lechartier.
Correspondants élus : Section de Géométrie. — M. Nœther.
Section d'Astronomie. — M. G. W. Hill.
Section de Physique générale. — MM. Benoit et Lorentz.
Section de Chimie. — M. de Forcrand.
Section de Médecine et Chirurgie. — M. Baccelli.

Correspondants à remplacer : Section de Géométrie. — MM. Cremona et Lipschitz.
Section de Mécanique. — M. J. W. Gibbs.
Section de Botanique. — MM. Agardh, Millardet et Sirodot.
Section d'Economie rurale. — MM. Sir Gilbert et Lechartier.
Section d'Anatomie et Zoologie. — M. Kowaleski.
Section de Médecine et Chirurgie. — M. Laveran.

— Recherches sur l'émission de la vapeur d'eau par les plantes et sur leur dessiccation spontanée. Note de M. Berthelot.

L'auteur oublie toujours de citer le collaborateur qui a fait toutes les analyses qu'il nous donne aujourd'hui et qui n'offrent du reste aucun intérêt. Nous n'avons pas le temps de remonter aux sources et l'article de notre collaborateur L. Naudin, sur, l'historique de la fixation de l'azote, nous a rendus circonspects à l'endroit des communications de M. Marcelin Berthelot.

— Rationalité d'une loi expérimentale de M. Parenty pour l'écoulement des gaz par les orifices. Note de M. Boussinesq

— M. Baraduc demande l'ouverture d'un pli déposé le 21 juin 1897. Ce pli renferme des recherches photographiques sur des irradiations de la vitalité humaine.

— M. Carl Huter adresse, à propos des récentes communications de M. Charpentier, une réclamation de priorité relative à des rayons.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance, le tome IX des Œuvres de Gauss et un ouvrage de MM. Imbeaux, Hoc, Van Lint et Peter ayant pour titre « Annuaire statistique et descriptif des distributions d'eau de France, Algérie et Tunisie, Belgique, Suisse et Luxembourg ».

— La notion de travail appliquée à l'aimantation des cristaux. Note de M. Pierre Weiss.

— Sur l'osmose. Note de M. Guillemin.

L'équilibre osmotique existe lorsque la tension d'expansibilité est la même de chaque côté de la paroi imperméable.

— Sur la valeur absolue des éléments magnétiques au 1er janvier 1904. Note de M. Moureaux.

— Sur la stabilité de direction d'un aimant dans quelques roches volcaniques. Note de M. Pierre David.

— Sur la décroissance de température avec la hauteur dans la région de Paris d'après cinq années d'observations. Note de M. Teisserenc de Bort.

— Caractères différentiels des radiations physiologiques suivant leur origine musculaire ou nerveuse. Note de M. Charpentier.

Les radiations émises par les muscles ne sont pas comme les radiations nerveuses modifiées par une lame d'aluminium. Le nerf augmente sa radiation d'une façon très notable sous l'influence de la plus légère compression, tandis que celle fournie par le muscle est beaucoup moins modifiée par la compression. Enfin la radiation nerveuse produit sur le sulfure phosphorescent chauffé à 40°-45° un effet sensiblement plus fort que les autres tissus.

— Sur les éthers phosphoriques de la glycérine. Note de M. Carré.

Il résulte de cette note que les éthers phosphoriques de la glycérine sont des corps très peu stables. Le triéther se détruit assez rapidement au contact de l'eau, le diéther un peu moins vite. Quant à l'acide glycérophosphorique qui est un liquide sirupeux incristallisable il ne peut être chauffé sans être partiellement décomposé.

— Rétrogradation et coagulation de l'amidon. Note de MM. Maquenne, Fernbach et Wolf.

L'empois d'amidon absolument frais ne renferme que des traces d'amylo-cellulose, mais il en contient une proportion sensible une heure après sa préparation. Il résulte de là que dans le cas de la fécule de pomme de terre, pour avoir un produit totalement saccharifiable, il est indispensable d'opérer aussi rapidement que possible, de façon à ce qu'il s'écoule à peine quelques minutes entre le moment où l'on sort l'empois de l'autoclave et celui où on l'additionne d'extrait de malt. C'est là un fait dont il faudra tenir compte dans l'étude de la saccharification diastasique de la pomme de terre. La coagulation diastasique de l'empois de fécule se rapproche beaucoup, par la nature des produits qui en résultent, du phénomène décrit sous le nom de rétrogradation ; elle s'en écarte par la rapidité avec laquelle elle se produit, car elle permet d'arriver presque instantanément à des effets aussi importants que ceux qu'on observe dans l'empois abandonné pendant longtemps à lui-même.

— Le monosulfure de sodium employé comme réactif indicateur dans le dosage du glucose par la liqueur de Fehling. Note de M. Beulaygue.

Pour arriver à bien saisir le moment ou tout le cuivre est réduit, on procède au moyen de touches faites avec une goutte de liqueur que l'on met en contact avec une goutte de solution de monosulfure de sodium dont on a imbibé une feuille de papier à filtrer que l'on a recouverte d'une seconde feuille imprégnée de la même solution. La goutte de liqueur de Fehling est déposée sur la première feuille à travers laquelle elle filtre, laissant l'oxyde tandis que la partie filtrée noircira au contact du sulfure si elle contient encore du cuivre en solution.

— Ablation des parathyroïdes chez les oiseaux. Note de MM. Doyon et A. Jouty.

— De la sélection des petites différences que présentent les caractères à variations continues. Note de M. G. Coutagne.

— Sur le double appareil secréteur des *Dipteryx* (Coumarouna). Note de MM. Edouard Heckel et Jacob de Cordemoy.

— Sur les transformations polymorphiques. Note de M. Wallerant.

— Sur les racines des nappes de charriage dans la chaîne des Alpes. Note de M. Emile Haug.

— Contribution à la connaissance des formations lutéciennes au Sénégal. Note de M. Stanislas Meunier.

— Emploi général du crin de Florence en chirurgie. Note de M. Wassilieff.

— Liste des candidats présentés par la section de minéralogie, pour la place laissée vacante par le décès de M. Munier-Chalmas : 1° MM. Barrois, Lacroix ; 2° M. Douvillé ; 3° MM. Bergeron, Boule, Haug, De Launay, Termier, Wallerant.

Séance du 11 janvier. — Action des rayons X sur les tissus animaux. Note de MM. R. Lépine et Boulud.

Les rayons X favorisent la formation de l'amylose dans le pancréas. Dans le foie et dans le sang, ils augmentent tout d'abord la glycogénie et la glycolyse. Leur action, plus ou moins prolongée, diminue et peut arrêter l'une et l'autre.

— M. le Secrétaire perpétuel annonce à l'Académie la perte qu'elle vient de faire en la personne de M. Karl von Zittel, correspondant pour la section de minéralogie, décédé à Munich, le 5 janvier 1904.

— M. Lacroix est nommé membre de la section de minéralogie en remplacement de feu M. Munier-Chalmas, par 46 voix contre 8 attribuées à M. Wallerant, 2 à M. Douvillé, 1 à MM. Termier et Barrois.

— Sur l'étude asymptotique des fonctions. Note de M. Emile Borel.

— Sur la résolution nomographique des triangles sphériques. Note de M. d'Ocagne.

— Sur les propriétés du béton fretté. Note de M. Pourcel.

D'après cette note, il résulterait que dans la période élastique, probablement très courte, dans le béton, la présence des frettes augmente le coefficient d élasticité, moins que ne le feraient des armatures longitudinales de même poids, mais aussi avec une moindre fatigue du métal ; en outre, le gonflement élastique met les frettes en tension et la pression qu'elles exercent s'ajoute à l'effet de la cohésion pour s'opposer aux premiers glissements qui marquent la limite d'élasticité et l'apparition des déformations incomplètement réversibles. A partir du moment où les glissements commencent à se produire, toute augmentation de pression entraîne la superposition d'une déformation élastique et d'un glissement qui s'arrête dès que les accroissements corrélatifs de la cohésion et de la pression latérale suffisent à rétablir l'équilibre. L'ignorance où l'on est de la valeur de la cohésion en fonction de pression ne permet pas de déduire les lois des déformations pendant cette période de superposition des formules qui représentent l'une l'origine, l'autre la fin des déformations.

— Sur un appareil enregistreur permettant de mesurer à travers une paroi solide, supportant des pressions relativement élevées, des différences de pression aussi faibles que l'on veut. Note de M. A. Mesnager.

— Sur un procédé pour la comparaison des épaisseurs. Note de M. Mesnager.

— Sur la production des rayons N par les vibrations sonores. Note de M. Macé de Lépinay.

— Sur les applications du chronostiliscope E Varenne, par MM. E. Varenne et Godefroy.

— Réactions colorées de l'acide vanadique et de l'éthénol. Note de M. C. Matignon.

On sait que le tanin donne un précipité bleu foncé ou une coloration de même teinte dans les solutions de métavanadate d'ammoniaque plus ou moins étendues. Cette coloration constitue un caractère sensible. La résorcine, l'hydroquinone, le gaïacol, la phloroglucine ne donnent pas de coloration ; au contraire, les acides gallique et pyrogallique produisent des réactions bleues extrêmement foncées, la pyrocatéchine donne aussi une coloration bleue violacée, mais beaucoup moins sensible que la précédente. L'acide pyrogallique, joint à un éther actif, permet d'aller plus loin encore. Ainsi, avec l'éther ordinaire, la coloration peut aller jusqu'au rouge brun, cependant tous les éthers commerciaux ne produisent pas cet effet qui serait dû à la présence de l'alcool vinylique ou éthénol $CH^2 = CHOH$ dont la présence a été mise en évidence dans certains éthers commerciaux au moyen d'une solution de chlorure mercurique et de bicarbonate de potassium par Polleck et Thünmel. Pour obtenir des éthers actifs, il suffit d'y produire de l'éthénol par l'action de l'ozone sur l'éther.

— Sur l'emploi du bismuth, comme agent de séparation, dans la série des terres rares. Note de MM. Urbain et Lacombe.

Le bismuth agit vis-à-vis du samarium et du gadolinium comme élément séparateur. Ce même métal s'intercale exactement entre le samarium et l'europium Ainsi donc le bismuth limite les deux grands groupes des terres rares, de telle sorte que l'europium de Demarcay doit être considéré comme le premier terme de la série des terres yttriques. Enfin, en mettant à profit l'isomorphisme du nitrate magnésien de bismuth avec ceux des terres rares, on a pu réaliser un nouveau genre de séparation de ces terres. Le principe de cette nouvelle séparation est déduit des considérations suivantes : lorsqu'une série de sels isomorphes donne des eaux-mères incristallisables, la proportion de sels susceptibles de cristalliser retenue dans ces eaux-mères dépend de la masse des sels incristallisables par nature qui l'accompagnent. Réciproquement, lorsqu'une grande masse cristallise en présence d'une faible quantité de sels incristallisables à l'état de pureté, une proportion notable de ces derniers est entraînée dans la cristallisation et, *a fortiori*, les sels très solubles mais moins susceptibles de cristalliser isolément.

— Nouveau procédé de dosage des éléments halogénés dans les corps organiques, cas du chlore et du brome. Note de MM. Baubigny et Chavanne.

L'emploi du mélange sulfochromique, pour produire la destruction des matières organiques dans lesquelles on veut doser l'iode, s'applique aussi bien au cas du chlore et à celui du brome. Il suffit pour cela de se servir d'un appareil approprié spécial qui permet de recueillir le chlore et le brome sans perte aucune.

— Titrage des manganèses. Note de M. Léon Débourdeaux.

La méthode indiquée dans cette note est fondée sur la destruction à chaud, par les oxydes supérieurs de manganèse, de l'acide oxalique en présence d'acide sulfurique convenablement dilué. On introduit dans un petit ballon une prise d'essai d'oxyde de manganèse égale à 0,95 gr. et 1 gramme, on ajoute 0,50 gr. d'une liqueur composée de : acide oxalique cristallisé $C^2O^4H^2$, 35 à 40 grammes ; acide sulfurique à 66° Bé, 120 centimètres cubes ; eau, quantité suffisante pour 1 000 centimètres cubes. On

chauffe en ayant soin de relier le ballon à un réfrigérant ascendant, l'acide oxalique est détruit en partie. On a fait 200 centimètres cubes par addition d'eau et l'on titre l'excès d'acide oxalique au moyen du permanganate. Pour déterminer la proportion de chlore que peut donner l'oxyde de manganèse essayé, on se base sur ce que 1 molécule d'acide oxalique détruit répond à 1 molécule de chlore dégagé. Quant à la proportion d'acide chlorhydrique nécessaire à la fabrication du chlore, on détermine en dosant, au moyen de la fluorescéine et de l'ammoniaque, l'acide sulfurique et l'acide oxalique dans les deux liqueurs diluées, la différence obtenue indique la proportion d'acide chlorhydrique à employer pour produire le chlore.

— Sur une méthode de synthèse des aldéhydes. Note de MM. Béhal et Sommelet.

Cette méthode est basée sur ce que les aldéhydes

$$(R)^2 = CH - CHO \quad \text{et} \quad {}^{R}_{R'}\!\!>R.\,CH.\,CHO$$

peuvent être obtenues en décomposant par l'acide oxalique sec des éthers oxydes d'α-glycols répondant aux formules

$$ {}^{R}_{R}\!\!>COH - CH^2OX \quad \text{et} \quad {}^{R}_{R'}\!\!>COH - CH^2OX$$

X représentant un résidu alcoylé gras ou un résidu aromatique monovalent. La transformation s'effectue suivant l'équation

$$2\ {}^{R}_{R'}\!\!>COH.\,CH^2OX + C^2O^4H^2 = C^2O^4X^2 + 2\ {}^{R}_{R'}\!\!>CH - CHO + 2\ H^2O.$$

Les éthers oxydes ont été obtenus par l'action de l'éthoxyacétate d'éthyle sur les dérivés organomagnésiens par la méthode de Grignard.

— Synthèses d'aldéhydes aromatiques. Note de M. Bodroux.

En faisant réagir l'orthoformiate d'éthyle sur les combinaisons organomagnésiennes, on obtient des aldéhydes. Ainsi on peut préparer l'aldéhyde benzylique en partant de la réaction

$$C^6H^5.\,Mg.\,Br + CH\begin{cases}OC^2H^5\\OC^2H^5\\OC^2H^5\end{cases} = Mg\begin{cases}O - C^2H^5\\Br\end{cases} + C^6H^5 - CH\begin{cases}OC^2H^5\\OC^2H^5\end{cases}$$

$$C^6H^5 - CH\begin{cases}OC^2H^5\\OC^2H^5\end{cases} + H^2O + HCl = 2\ CH^3 - CH^2OH + HCl + C^6H^5.\,COH.$$

— Influence activante d'une matière albuminoïde sur l'oxydation par le manganèse. Note de M. A. Trillat.

L'albumine ayant la propriété d'empêcher la pénétration du manganèse, même en présence d'une forte proportion d'alcali, on peut obtenir aussi un composé colloïdal ayant des propriétés oxydantes énergiques rappelant les oxydases.

— Sur la formation des tétrades et les divisions maturatives dans le testicule du homard. Note de M. Alphonse Labbé.

— Sur la glande nidamentaire de l'oviducte des Elasmobranches. Note de M. Borcea.

— Emission des rayons N par les végétaux. Note de M. Edouard Meyer.

— Caractères morphologiques des Acrocécidies caulinaires. Note de M. Houard.

— Chronologie de la grotte du Prince près de Menton. Note de M. Marcellin Boule.

Cette grotte semble appartenir au quarternaire.

— Sur les tremblements de terre des Andes méridionales. Note de M. Montessus de Ballore.

— Sur la carte générale bathymétrique des océans. Note de MM. Thoulet et Sauerwein.

— La glande interstitielle a seule, dans le testicule, une action générale sur l'organisme. Démonstration expérimentale. Note de MM. Bouin et P. Ancel.

— La radiothérapie, moyen de diagnostic et de thérapeutique de certains fibromes. Note de M. Foveau de Courmelle.

— Coopération, hiérarchisation, intégration des sensations chez les Artiozoaires. Note de M G. Bohn.

— M G Galtier soumet à l'Académie un mémoire et des photographies sur les radiations humaines.

— L. Louiton adresse un mémoire accompagné de plans, ayant pour titre *: Aviateur, tables aériennes.*

— M. D Tommasi adresse une note ayant pour titre : *Action de la lumière sur la vitesse de formation des accumulateurs.*

— M. Tchernychevsky adresse une note intitulée : *Sur une expression singulière de la variante.*

Séance du 18 janvier. — M. le Ministre adresse une ampliation du décret du président de la République approuvant l'élection de M. Lacroix, comme membre de la section de minéralogie en remplacement de M. Munier-Chalmas.

— Application de la théorie générale de l'écoulement des nappes aqueuses infiltrées dans le sol aux fortes sources des terrains perméables, et, en particulier, à plusieurs de celles qui alimentent Paris. Note de M. Boussinesq.

— Sur les premiers fascicules du *Catalogue photographique du ciel,* publiés par M. Trépied Note de M Lœwy.

— Sur la dispersion et la longueur d'onde des rayons n. Note de M. Blondlot.

Les longueurs d'onde des rayons n sont beaucoup plus petites que celles de la lumière ; elles augmentent avec leur indice de réfraction, contrairement à ce qui a lieu pour les radiations lumineuses.

— Sur les peroxydes de zinc. Note de M. de Forcrand.

Si l'on peut encore avoir des doutes sur la question de savoir si les composés étudiés par M. de Forcrand sont des peroxydes hydratés ou bien des combinaisons de protoxyde et d'eau oxygénée (hypothèse considérée par l'auteur comme plus probable) ; il est impossible du moins de conserver des illusions sur l'existence de corps définis tels que $ZnO^{1,45} + 0,64 H^2O$ (M. Kuriloff) et $ZnO^{1,58}$ (M. R. Haas).

— M. Gautier présente son ouvrage intitulé : *L'alimentation et les régimes.*

— MM. Weirich et Ortlieb soumettent au jugement de l'Académie un mémoire sur la présence de la lécithine dans les pepins de raisins et dans les vins.

— M. Conrad de Liebhaber soumet au jugement de l'Académie un mémoire ayant pour titre : *Guérison et prévention de la tuberculose pulmonaire par l'atmothérapie.*

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la correspondance, un ouvrage de M. Marcel Brillouin ayant pour titre : *Propagation de l'électricité. Histoire et théorie* ;

2° Un *Traité des variations des os du crâne de l'homme et de leur signification au point de vue de l'anthropologie zoologique*, par M. A. Le Double.

— M. le Ministre de l'Instruction publique transmet un exemplaire de la loi qui établit, en Belgique, un seul système de mesures électriques ayant pour base l'emploi de l'ohm, de l'ampère et du volt.

— Les Académies de Göttingue, Leipzig, Munich et Vienne envoient, en vue de la prochaine réunion de l'Association internationale des Académies, un plan d'expériences relatives à l'électricité atmosphérique.

— Sur une propriété caractéristique des familles de Lamé. Note de M. Alph. Demoulin.

— Un théorème sur les systèmes complètement intégrables d'équations aux différentielles totales d'ordre supérieur. Note de M. Ernst Pascal.

— Sur le genre de la dérivée d'une fonction entière et sur le cas d'exception de M. Picard. Note de M. Wiman.

— Action du bromure de radium sur la résistance électrique du bismuth. Note de M. R. Paillot.

Les radiations émises par le bromure de radium diminuent la résistance électrique du bismuth.

— Sur un cinémomètre différentiel enregistreur. Note de M. J. Richard.

— Influence de la nature physique de l'anode sur la constitution du peroxyde de plomb. Application à l'analyse. Note de M. Hollard.

Avec une anode en platine *platiné* les phénomènes de suroxydation sont très fortement accusés pour de petites concentrations de plomb et peu prononcés pour les grandes. Avec une anode en platine dépoli, au contraire, les phénomènes de suroxydation restent constants quelle que soit la concentration. Aussi bien les dépôts se comportent différemment : avec le platine *platiné*, les dépôts restent très compacts, quelle que soit la quantité de plomb ; avec le platine *dépoli*, on ne peut guère déposer plus de 1 gramme de plomb à l'état de peroxyde.

Cette dernière quantité de plomb est, d'ailleurs, généralement suffisante en analyse ; aussi l'emploi du platine *dépoli* est-il à recommander en analyse, plutôt que l'emploi du platine *platiné* qui exige l'usage d'une courbe pour le choix du facteur analytique. On ne peut pas se servir de platine poli sur lequel le peroxyde de plomb ne tient pas.

— Nature chimique des solutions colloïdales. Note de M. Jacques Duclaux.

Quand on mélange, par exemple, des solutions étendues de ferrocyanure de potassium et d'un sel de cuivre, chlorure ou azotate, il se forme un ferrocyanure complexe, qui, suivant les proportions des réactifs, reste en suspension ou se coagule. Dans les deux cas il contient du potassium. Sa composition est, pour chaque mélange, définie car elle ne change que très peu si on l'abandonne à lui-même. Elle change, au contraire, immédiatement, si l'on ajoute soit du sel cuivrique, soit du ferrocyanure ; ce fait, d'un côté, de l'autre, l'impossibilité depuis longtemps reconnue d'enlever le potassium par des lavages, élimine l'hypothèse d'un simple entraînement mécanique suivi d'une diffusion lente, et s'accorde très mal avec celle qui fait des colloïdes de simples suspensions de particules solides encore beaucoup plus grandes que les molécules. A mesure que la proportion de sel de cuivre croît, la quantité de potassium ainsi retenue diminue sans jamais devenir nulle. La composition du précipité peut être représentée par la formule $(FeCy^{6m}Cu)K^n$ ou $m + \frac{n}{2} = 2$; le radical électronégatif du potassium n'entre pas en réaction et reste dans les eaux-mères.

Dans les colloïdes *doubles*, au contraire, les quatre radicaux en présence entrent dans la composition du précipité, c'est le cas du sulfure de cuivre ou de cadmium. Une valeur remarquable du nombre n est donnée par un mélange tel qu'aucun des deux réactifs ne soit en excès. Cette valeur dépend de la dilution ; dans le cas cité, elle est, en moyenne, de 0,4. On constate alors que les proportions mises correspondent au point exact de coagulation, c'est-à-dire que tous les mélanges contenant plus de ferrocyanure restent limpides ; tous ceux où il y a plus de cuivre précipitent. De plus, si au mélange ainsi constitué on ajoute soit du ferrocyanure, soit du sel cuivrique, l'un et l'autre sont presque complètement absorbés. Aux environs du point de coagulation, la variation du nombre n est extrêmement rapide, c'est-à-dire qu'un très faible changement dans la composition du liquide ambiant en produit un beaucoup plus grand dans la composition du colloïde, qui est en équilibre avec Cu^6. Ce changement peut être produit par addition d'un autre sel d'un métal polyvalent, même en quantité très petite. En tous cas, si la coagulation ne se produit pas, il y a altération de la nature chimique du colloïde. Celui-ci n'est donc défini que lorsque le liquide qui l'entoure est lui-même défini. Toute modification de l'un entraîne une modification de l'autre.

— Méthode de séparation de l'alumine et du fer par l'emploi de l'acide formique. Note de M. A. Leclère.

Cette méthode consiste à précipiter l'alumine à l'état de formiate basique. Pour cela, on ajoute à la liqueur un grand excès de formiate d'ammoniaque pour transformer l'acide sulfurique en sel alcalin. Après l'addition de formiate, on porte à l'ébullition avec un excès d'hyposulfite d'ammonium. celui-ci maintient le fer à l'état de protoxyde, tandis que l'alumine se précipite progressivement à l'état de formiate basique mélangé d'un peu de soufre.

— Dosage des chlorates, bromates et iodates. Note de M. Léon Débourdeaux.

L'acide oxalique d'une liqueur renfermant 12 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré pour 100 centimètres cubes est détruit par l'acide chlorique avec formation d'acide hypochloreux :

$$ClO^3H + 2\ C^2O^4H^2\ 2\ H^2O = 4\ CO^2 + 6\ H^2O + ClOH.$$

par les acides bromique et iodique avec mise en liberté de brome ou d'iode suivant les équations

$$2\ BrO^3H + 5\ C^2O^4H^2,\ 2\ H^2O = 10\ CO^2 + 16\ H^2O + Br^2$$

$$2\ IO^3H + 5\ C^2O^4H^2,\ 2\ H^2O = 10\ CO^2 + 16\ H^2O + I^2.$$

2° L'acide oxalique d'une solution renfermant à la fois, pour 100 centimètres cubes, 5 grammes de sulfate de manganèse et 12 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré est détruit d'une manière régulière par les acides chlorique, bromique et avec formation d'acides chlorhydrique, bromhydrique :

$$ClO^3H + 3\ C^2O^4H^2,\ 2\ H^2O = 6\ CO^2 + 9\ H^2O + HCl$$

$$BrO^3H + 3\ C^2O^4H^2,\ 2\ H^2O = 6\ CO^2 + 9\ H^2O + HBr.$$

L'acide iodique réagit en fournissant de l'iode.

$$IO^3H + 5\ C^2O^4H^2\ 2\ H^2O = 10\ CO^2 + 16\ H^2O + I^2.$$

On devra opérer comme pour le dosage de l'azote nitrique avec l'acide oxalique (C. R. 29 juin 1903), mais en présence de la précipitation des halogènes par addition d'azotate d'argent en excès, pour le cas de l'iodate il faut éliminer l'argent avant de faire le dosage.

— Préparation des alcools primaires au moyen des amides correspondantes. Note de MM. Bouveault et G. Blanc.

Ce mode de préparation est basé sur la réaction suivante :

$$R.\ COAzH^2 + 4\ Na + 4\ C^2H^5OH = RCH^2OH + 4\ NaOC^2H^5 + AzH^3.$$

Le rendement est bien inférieur à celui que fournit la réduction des éthers.
Cette réaction est générale.

— Synthèse de sucres à partir du trioxyméthylène et du sulfite de sodium. Note de MM. Seyewetz et Gibello.

Le trioxyméthylène se transforme rapidement, quand on porte à l'ébullition sa solution dans le sulfite de soude, en un mélange de composés de la classe des sucres où l'on peut caractériser la présence du formose et du glycérose.

— Nouveau procédé de synthèse d'alcools tertiaires au moyen des combinaisons organomagnésiennes. Note de M. Grignard.

On prépare à la manière habituelle le composé $RC\begin{smallmatrix}{/\!\!/ O}\\{\diagdown O}\end{smallmatrix}MgX$ sur lequel on fait réagir une nouvelle molécule du composé R'MgX.

$$RC\begin{matrix}/\!\!/ O\\ \diagdown OMgX\end{matrix} + R'MgX = \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}OMgX\\OMgX\end{matrix}$$

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}OMgX\\OMgX\end{matrix} + R'MgX = \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}R'\\OMgX\end{matrix} + O<\!\!\begin{matrix}MgX\\MgX\end{matrix}$$

On a préparé ainsi : le diéthylisoamylcarbinol bouillant à 83-86° sous 15 millimètres, l'isobutyldiisoamylcarbinol. Ebullition 126-129° sous 15 millimètres, et le phényldiéthylcarbinol bouillant à 101-102° sous 11 millimètres.

— Influence des rayons du radium sur le développement et la croissance des champignons inférieurs. Note de M. Dauphin.

Les rayons du radium ont une action paralysante sur la croissance du mycélium du *Mortierella* et empêchent la germination de la spore. Mais cette action disparait quand on enlève les rayons du radium, et le végétal continue à croître et ses spores à germer.

— Recherches sur la transpiration des feuilles d'eucalyptus. Note de M. Ed. Griffon.

L'action bienfaisante indéniable de l'eucalyptus dans l'assainissement des territoires que désole la fièvre paludéenne provient de ce que l'eucalyptus abaisse le plan des eaux souterraines, car cet arbre possède un pouvoir évaporatoire énorme résultant de l'aptitude à produire très vite une masse importante de feuillage et parce que aussi il s'adapte facilement à la lumière très vive sans que sa respiration soit trop réduite.

— Utilisation des champignons entomophytes pour détruire les larves d'altises. Note de MM. Vaney et Conte.

— Sur les verrues des feuilles de vigne. Note de MM. Viala et Pacottet.

Les verrues de la vigne sont des proliférations de tissus, abondantes sur la face inférieure des feuilles, rares sur les rameaux. On ne les observe pas dans les vignobles. elles sont spéciales aux cultures sous verre, aux *forceries* du nord de la France et de l'Europe. Elles sont provoquées par un excès de lumière dans une atmosphère humide

— Sur un trachyte à noséane du Soudan français. Note de M. Arsandaux.

Il existe dans le Soudan français, près de Sénoudébou, des roches volcaniques, de types divers.

1° Celles ci comprennent deux types de trachytes alcalins et une roche basaltique.

2° Ces trachytes viennent prendre place dans cette ceinture de roches éruptives alcalines dont les recherches modernes montrent tous les jours l'abondance autour du continent africain. Elles s'intercalent géographiquement entre les syénites néphéliniques de Hassi Aussert à l'ouest de l'Adrar el Tmar et celles de l'île Kassa dans l'archipel de Los, vis-à-vis Konakry.

— Augmentation du travail utile des attelages par l'emploi des appareils élastiques de traction. Note de MM. Ferrus et Machart.

Il résulte des expériences faites sur des attelages d'artillerie que pour des attelages à deux de l'artillerie traînant du matériel ordinaire l'emploi de ressorts de traction convenables permettrait d'augmenter de 20 à 25 $^0/_0$ le poids des voitures, la longueur des parcours restant la même.

— Remarques au sujet de la note précédente par M. Marey.

— L'apparition des caractères sexuels secondaires est sous la dépendance de la glande interstitielle du testicule. Note de MM. Pancel et P. Bouin.

— Action de diverses substances sur le glycogène du sang. Note de MM. Doyon et Kareff.

1° La pilocarpine diminue ou fait disparaître le glycogène du foie. Parallèlement à la diminution ou à la disparition du glycogène hépatique, on a vu augmenter le glucose dans le sang artériel. 2° L'adrénaline injectée chez le chien dans une veine provenant de l'intestin détermine la diminution et parfois la disparition du glycogène du foie.

— Détermination de la valeur des combustions interorganiques dans la glande parotidienne du bœuf pendant l'état de repos et l'état d'activité. Note de MM. Moussu et Tissot.

— L'excitation des nerfs par décharges de condensateurs. Note de M. Cluzet.

— Sur certaines anomalies congénitales de la tête, déterminant une transformation symétrique des quatre extrémités (acrométagenèse). Note de M. Babès

— Sur la destruction de l'œuf d'hiver du phylloxera par le lysol. Note de M. Cantin.

— M. Tommasina adresse une note intitulée : « Curieux effet produit par les variations d'intensité d'un champ magnétique, sur l'air rendu conducteur par une flamme.

— M. Pozzi-Escot adresse un mémoire ayant pour titre : « Remarques sur le dosage de l'alcool par la méthode de Nicloux dans les solutions très diluées.

— M. Joseph Serra-Carpi adresse une note ayant pour titre : « Méthode pour déterminer la température moyenne d'une localité, pendant une longue période de temps, avec un évaporimètre à alcool.

Séance du 25 janvier. — Sur certaines solutions doublement périodiques de quelques équations aux dérivées partielles. Note de M. Emile Picard.

— Sur la lumière émise spontanément par certains sels d'uranium. Note de M. H. Becquerel.

Certains sels d'uranium émettent de la lumière d'une manière continue et avec une intensité que leur faible radioactivité ne faisait pas prévoir. Certains sels d'uranium sont spontanément lumineux dans l'obscurité et l'intensité de la lumière émise paraît demeurer indéfiniment constante. Le sel d'uranium qui a montré l'émission lumineuse la plus intense est le sulfate double d'uranium et de potassium.

— Nouvelles observations sur le Piroplasma Donovani Lav. et Mesn. Note de MM Laveran et Mesnil.

Le Piroplasma Donovani est l'agent d'une maladie fébrile très répandue dans l'Inde.

— M. Calmette est nommé membre correspondant dans la section de médecine et chirurgie, en remplacement de M. Laveran élu membre titulaire dans la même section

— M. Prafulla Chandra Ray soumet au jugement de l'Académie un mémoire « sur le nitrite mercureux. »

— M. Darget adresse une réclamation de priorité à propos de « l'Impression photographique d'effluves humaines. »

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Un ouvrage de M. Foureau intitulé : « Documents scientifiques de la mission saharienne : mission Foureau Lamy : d'Alger au Congo par le Tchad.

2° Un ouvrage de MM. Sartiaux et Aliamet ayant pour titre : « Principales découvertes et publication concernant l'électricité de 1562 à 1900. »

— Examen des gaz occlus ou dégagés par le bromure de radium. Note de MM. Dewar et Curie.

L'examen des gaz qui s'étaient produits dans une ampoule de verre communiquant avec un tube de Geissler et un manomètre à mercure et contenant 0,40 gr. de bromure de radium pur et desséché a montré que ces gaz étaient formés d'hydrogène et de vapeur de mercure. L'hydrogène provenait sans doute d'une petite quantité d'eau introduite dans l'ampoule en même temps que le radium et qui avait été décomposé sous l'influence du radium. Si on opère avec du bromure fondu au rouge, on trouve. en faisant l'examen spectroscopique du gaz dégagé, de l'azote. Enfin le tube de quartz contenant le bromure de radium fondu et privé de tous les gaz occlus ayant été scellé à l'aide du chalumeau oxhydrique pendant qu'on faisait le vide, a été examiné 20 jours après. Le gaz contenu dans le tube examiné au spectroscope a donné le spectre entier de l'hélium.

— Sur une loi expérimentale du transport électrique des sels dissous Note de M. A. Ponsot.

1° Dans l'électrolyse d'un mélange de sels du même acide dont l'un est électrolysé, le nombre total de molécules transportées ne dépend que de la nature et de la concentration du sel électrolysé. Il est indépendant de la présence des sels non électrolysés et de leur concentration.

2° Quand il y a deux sels électrolysés, le nombre total de molécules transportées dépend de la nature de ces sels, de leur concentration, de la fraction d'équivalent électrolysée de chacun d'eux. Il ne dépend pas des sels non électrolysés et de même acide ajoutés aux deux précédents.

— Sur certains phénomènes provenant de sources physiologiques, et pouvant être transmis le long de fils formés de différentes substances. Note de M. Augustin CHARPENTIER

Les radiations physiologiques ont deux modes de propagation : par rayonnement dans l'air, par transmission quand elles rencontrent un métal. Ces propriétés ne sont pas liées d'ailleurs à l'origine physiologique des radiations considérées. Elles sont aussi celles d'une partie des radiations émises par des foyers de rayons *n*, tels que l'acier trempé, l'hyposulfite de soude insolé, les manchons Auer incandescents, etc.

— Emission des rayons de Blondlot au cours de l'action des ferments solubles. Note de M. LAMBERT.

La syntonisation et la peptonisation de la fibrine au moyen de suc pancréatique et de suc gastrique artificiel est accompagnée d'émission des rayons *n* que l'on met en évidence au moyen d'un écran de sulfure de calcium phosphorescent.

— Sur les fluochlorures, les fluobromures, les fluoiodures des métaux alcalino-terreux. Note de M. DEFACQZ.

1° Quand on mélange du fluorure de manganèse avec un grand excès de chlorure, bromure ou iodure alcalino-terreux il se forme des fluorures alcalino-terreux.

2° Il se formera des fluochlorures bromures ou iodures quand, par suite de la réaction, ces derniers se seront entièrement transformés en chlorure, bromure ou iodure manganeux, c'est-à-dire en employant les quantités théoriques fournies par l'opération générale

$$MnF^2 + 2\,XY^2 = XF^2XY^2 + MnY^2$$

X représentant un métal alcalin terreux et Y un halogène tel que Cl, Br et I.

— Réaction colorées de l'acide molybdique. Note de M. Emm. POZZI ESCOT.

Le tannin donne avec l'acide molybdique et les molybdates une coloration orange virant au rouge cerise en solution concentrées et au jaune en solution diluée.

— Electrolyse de l'acide chlorique et de chlorates Note de M. BROCHET.

Les phénomènes constatés dans l'électrolyse des chlorates de baryum de sodium et de cuivre avec une anode de cuivre sont dus simplement à la dissolution du cuivre sous forme de sels cuivreux et à l'oxydation ultérieure de ceux-ci.

— Sur la présence de l'aldéhyde formique dans l'air atmosphérique. Note de M. HENRIET.

La présence de l'aldéhyde formique dans l'air a été mise en évidence en traitant les eaux météoriques principalement celles qui proviennent des brouillards. Un volume 30 à 40 litres de ces eaux a été évaporé à 200 centimètres cubes puis le résidu soumis à la distillation après filtration. Le produit distillé contient un corps possédant les propriétés réductrices des aldéhydes. Pour l'identifier avec l'aldéhyde formique on l'a soumis à diverses réactions : 1° réaction de Lebbin qui consiste à chauffer la solution aldéhydique avec une solution alcaline de résorcine à 5 °/₀ coloration rouge; 2° réaction de Farnsteiner. Le liquide contenant l'aldéhyde est additionné de peptone puis d'un volume d'acide sulfurique égal à la moitié de celui du liquide a essayer puis on ajoute une goutte de chlorure ferrique il se produit une magnifique coloration violette; 3° Transformation de l'aldéhyde en oxime, puis décomposition de l'oxime par l'acide sulfurique en excès, formation d'acide cyanhydrique par suite de la décomposition de la formaldoxime ; 4° Enfin condensation avec la diméthylaniline pour oxydation qui donne une coloration bleue de tétraméthyldiamidobenzhydrol. La proportion d'aldéhyde formique trouvée varie entre $\frac{1}{100\,000}$ et $\frac{5}{100\,000}$.

— Sur l'alcool isopropylique trichloré CCl^3-CH-(OH)CH^3. Note de M. Louis HENRY.

L'alcool isopropylique trichloré peu connu s'obtient aisément en faisant réagir le chloral anhydre sur le composé magnésien de l'iodure de méthyle. Cet alcool est un beau corps solide cristallin fondant à 50-51°, bouillant à 161°8 sous pression de 773 millimètres.

— Sur la condensation des éthers acétyléniques avec des alcools (II). Note de M. MOUREU.

Les éthers acétaliques perdent de l'alcool sous l'influence de la chaleur en donnant à l'état de pureté, les éthers éthyléniques β-oxyalcoylés correspondants.

$$\underbrace{C^5H^{11} - C\,(OC^2H^5)^2 - CH^2 - CO^2C^2H^5}_{\text{Ether } \beta\text{-acétiliquo}} = C^2H^5OH + \underbrace{(C^5H^{11})\,C\,(OC^2H^5) = CH - CO^2C^2H^5}_{\text{Ether éthylénique } \beta\text{-oxycétoylé}}.$$

— Sur les acides β-méthyladipiques α-substitués. Note de M. DESFONTAINES.

Les éthers β–méthylcyclopentanone carbonique se comportent à l'égard des alcoolates de sodium et des iodures alcooliques. comme les éthers camphocarboniques pour donner naissance à des corps de la forme.

```
          β      α  R'
CH³ — CH — C⟨
       |      |  \CO²R
      CH²    CO
        \   /
         CH²
```

qui par simple saponification, au moyen de la potasse alcoolique, donnent avec la plus grande facilité les acides adipiques correspondants :

$$CH^3 - CH(CH^2 - CH^2 - CO^2H) - C(R')(CO^2H)$$

— Sur quelques dérivés du tétraméthyldiaminophényloxanthranol. Note de MM. Guyot et Stœling.

MM. Haller et Guyot ont constaté que le tétraméthydiaminophenoxyanthranol additionne facilement sans élimination d'eau, un certain nombre de produits de la série aromatique, et ils ont proposé pour les corps résultants de cette addition la formule type suivante :

R étant dans leurs expériences, les restes C^6H^5, C^6H^4-CH^3, $C^6H^4Az\ (CH^3)^2$ (vert phtalique). Des condensations analogues ont été opérées avec l'anisol et le phénétol.

Avec l'anisol on obtient un corps de formule $C^{31}H^{32}Az^2O^3$ qui se combine à l'hydroxylamine en donnant un corps blanc cristallisé fusible à 103° et avec la phénylhydrazine en fermant un corps cristallisé jaune fondant à 213°.

Le phénétol donne dans les mêmes conditions un corps fusible à 175° répondant à la formule $C^{32}H^{34}Az^2O^3$ dont le produit de condensation avec l'hydroxylamine est en cristaux blancs fusible,à 208°, et celui obtenu avec la phénylhydrazine est jaune fusible à 186°.

— Sur la formation et la saccharification de l'amidon rétrogradé. Note de M. Maquenne.

Il résulte de cette note que l'amylocellulose n'est pas un principe unique mais un mélange de plusieurs produits de condensation différents qui ont un caractère commun de n'être pas colorable par l'iode et pour caractère distinctif d'offrir une résistance variable à l'action dissolvante de l'amylase.

— Sur la répartition de la potasse dans la terre arable. Note de M. Dumont.

La répartition de la potasse dans une terre arable présente de grandes variations ; tantôt elle se rencontre surtout dans les éléments les plus fins, tantôt c'est le sable grossier qui en contient le plus.

— Sur un organisme nouveau (*Pelmatosphœra polycirri g. n. n. sp.*) parasite d'un annélide (*Polycirrus hœmatodes*. Clap.) voisin des Orthonectides. Note de MM. Caullery et Mesnil.

— Nécessité d'instituer un ordre des séphomycètes et un ordre des Microsiphonées parallèles à l'ordre des thyphomycètes. Note de M. Paul Vuillemin.

— Sur la végétation de quelques sources d'eau douce sous-marines de la Seine-Inférieure. Note de M. Gomont

— Sur le développement du périthèce des *Arcobolées*. Note de M. Dangeard.

— Sur l'association géologique du fer et du phosphore et la déphosphoration de minerais de fer en métallurgie naturelle. Note de M. De Launay.

— Sur la puissance de la formation nummulitique à Saint-Louis du Sénégal. Note de M. Stanislas Meunier.

— Sur le ferment de la maladie des vins poussés et tournés. Note de M. J. Laborde.

On peut conclure de cette note qu'il y a des races de ferments féliformes vivant dans le vin qui sont à la fois des ferments mannitiques et des ferments de la tourne. L'influence du milieu sur ces ferments est très grande.

— L'infantilisme et la glande interstiticlle du testicule. Note de MM. Bouin et Ancel.

— De la corrélation des caractères susceptibles de sélection naturelle. Note de M. Coulagne.

— Etude analytique du phénomène de la vie oscillante. Note de M. Joseph Deschamps.

Séance du 1er février. — Présentation de l'Atlas de photographies solaires exécutées à l'Observatoire de Meudon par M. J. Janssen.

— Action du carbone sur la chaux vive à la température de fusion du platine. Note de M. Moissan.

A la température de fusion du platine il ne se forme pas trace de carbure de calcium. Au moment de sa solidification, le carbure de calcium se trouve à une température supérieure à celle de la fusion du platine. Enfin, à 1 200° la silice possède une tension de vapeur notable.

— Réduction directe des dérivés halogénés aromatiques par le nickel et l'hydrogène. Note de MM. Sabatier et Mailhe.

Le nickel réduit réagit, en présence de l'hydrogène, sur les dérivés chlorés du benzène à une température supérieure à 270°, il se forme du benzène. Avec le chloronitrobenzène, il se fait du chlorhydrate d'aniline, de l'aniline et du benzène. Les composés bromés sont moins facilement réduits. Avec les dérivés iodés, la réduction par le nickel et l'hydrogène est beaucoup plus difficile. On pourrait, à la rigueur, obtenir pratiquement la réduction de l'iodobenzène en faisant alterner l'action du mélange d'hydrogène et d'iodobenzène avec celle de l'hydrogène seul sur le nickel à 270° C.

— Observations au sujet de la note précédente, par M. Berthelot.

M. Berthelot tient décidément à ce qu'on ne l'oublie pas, il rappelle qu'il a publié un ouvrage inti-

tulé : *Les carbures d'hydrogène*, et que, dans ce livre, il donne tous les détails, que notre collaborateur Naudin examinera de près, des expériences pour réduire, au moyen de l'acide iodhydrique, les dérivés chlorés de la benzine ainsi que la transformation de la benzine en hydrures plus avancés, tels que l'hydrure d'hexyle C^6H^{14} dont la formation est démontrée par les analyses. Belle réclamation ! on sait que le supposé hexahydrure de benzène et ses homologues ont été préparés, pour la première fois, par Wreden, au moyen de l'action de l'acide iodhydrique à haute température sur les hydrocarbures aromatiques (*Liebigs' Annalen*, CLXXXVII, 153, **1877**). Du reste, cette réduction ne s'arrête pas à la simple addition du nombre possible d'atomes d'hydrogène, mais il y a scission de la molécule du benzène avec formation d'nn noyau à cinq atomes de carbone, il se fait du méthylpentaméthylène (Risliner). Ce fait avait échappé à M Marcelin Berthelot, qui se contente trop d'à peu près, comme cela lui est arrivé dans toutes ses communications : alcool isopropylique, pris pour l'alcool propylique, etc., etc... Du reste, depuis que l'on s'occupe des composés hydrogènés du benzène on a observé que principalement le benzène était retenu très énergiquement dans les mélanges de carbures hexahydrogénés ou naphtènes. Ce n'est que depuis que Markownikoff a indiqué qu'il était facile de se débarrasser des dernières portions de benzène en le combinant au triphénylméthane que l'on est arrivé à le séparer complètement. Alors quand M Marcelin Berthelot a, ainsi qu'il le dit, fait ses expériences en 1868, ses résultats devaient être forcément erronés et que les produits qu'il a obtenus devaient être impurs. Du reste, l'imprécision et l'inexactitude sont les caractéristiques des recherches de M Berthelot, c'est ce que fait remarquer Ostwald dans son Traité de chimie générale, comme encore en ce moment Danneel dont nous avons publié les critiques justifiées.

— Sur les mains scapulaires et pelviennes des Poissons holocéphales et chez les Dipneustes. Note de M. Armand Sabatier.

— Le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance : 1° Un ouvrage de M. Lecornu, *Sur les régulateurs des machines à vapeur* ; 2° la seconde édition d'un ouvrage de M. Monmerqué ayant pour titre : *Contrôle des installations électriques au point de vue de la sécurité.*

— Observations du soleil faites à l'Observatoire de Lyon (équatorial Brünner de 0,16 m.), pendant le troisième trimestre de 1903. Note de M. Guillaume.

— Sur la diminution de l'intensité du rayonnement solaire en 1902-1903. Note de M. Gorczynski.

— Sur les systèmes de deux surfaces dont les lignes de courbure se projettent sur un plan suivant les mêmes courbes. Note de M. Guichard.

— Sur les fonctions entières. Note de M. A. Pellet.

— Sur le principe de la construction d'un appareil d'optique destiné à obtenir de très forts grossissements. Note de M. Chabrié.

— Action des champs magnétiques sur des sources lumineuses. Note de M. Gutton.

En résumé, chaque fois que du sulfure de calcium phosphorescent est placé dans un champ magnétique non uniforme, il devient plus visible. L'action d'un champ uniforme est nulle. L'action des champs magnétiques sur la phosphorescence est d'une extrême sensibilité.

— Sur l'action physiologique des rayons N et des « radiations conduites ». Note de M. Augustin Charpentier.

— Emission de rayons *n* par les végétaux maintenus à l'obscurité. Note de M. Edouard Meyer.

— Essai de détermination expérimental du vêtement rationnel. Note de M. Bergonié.

— Sur le rôle d'oxydases que peuvent jouer les sels manganeux en présence d'un colloïde. Note de M. A. Trillat.

— Sur les mélanges de trisulfure d'antimoine et d'antimoine. Note de M. Pélabon.

Le trisulfure d'antimoine et l'antimoine intimement mélangés et portés à une température supérieure au point de fusion du second corps, ne donnent pas, en général, un liquide homogène mais deux liquides superposés. Le liquide le moins dense (*a*) mouille le verre et est formé d'une dissolution d'antimoine dans le trisulfure liquide. Le liquide le plus dense (*b*) ne mouille pas le verre, c'est un mélange intime d'antimoine et de sulfure, ce dernier étant toujours en quantité très faible. L'expérience démontre que les deux corps *a* et *b* n'existent pas toujours simultanément et que, si l'on désigne par R le rapport de la masse de soufre dans le mélange à la masse totale de ce dernier on a un seul liquide homogène quand R est inférieur à 0,15 ou supérieur à 0,25. Si l'on étudie la solidification des liquides obtenus on arrive aux conclusions suivantes L'antimoine pur se solidifie à 632°, la solution saturante du trisulfure dans ce métal liquide se solidifie à 615°. Les températures de solidification du sulfure pur et de la solution saturante d'antimoine dans ce composé liquide sont respectivement 555° et 515°. Les résultats sont parfaitement concordants avec ceux qui ont été trouvés en étudiant, d'une part, l'action du gaz sulfhydrique en vase clos sur l'antimoine, et, d'autre part, l'action de l'hydrogène dans les mêmes conditions sur le sulfure.

— Sur un isomère du bornéol, l'alcool campholénique et quelques dérivés campholéniques. Note de M. A Béhal.

L'alcool campholénique-β-campholénol-1 a été préparé en partant du campholénate d'éthyle inactif et en utilisant la méthode de réduction de MM. Bouveault et Blanc. Le β-campholénol isomère du bornéol répond à la formule de constitution :

```
CH³   CH³
  \  /
   C
  =\
H²C   CCH³
 |     ||
H²C — CCH²CH²OH
```

C'est un liquide à odeur faible de camphre, bouillant à 215-216° sous 760 millimètres. Sous l'influence de l'ébullition prolongée avec l'acide sulfurique étendu (6 °/₀ en volume), l'alcool campholénique donne naissance à un oxyde possédant la formule $C^{10}H^{18}O$ qui résulte de la fixation d'une molécule d'eau sur la fonction éthylénique et de la déshydratation ultérieure du γ-glycol formique, l'on obtient en hydrogénant par la méthode de Bouveault et Blanc la campholénolactone inactive La déhydrocampholénolactone et l'éther éthylique de l'acide qui en dérive, hydrogènés, dans les mêmes conditions donnent le même glycol Il n'y a donc pas eu transposition moléculaire dans l'obtention de ces deux derniers corps, ce qui permet d'en déduire leur constitution :

```
CH³   CH³
  \   /
    C     CH³
  /   \   /
H²C     C
|       |  \
|       |    O
|       |      \
H²C  —  C  =  CH  —  C = O
```

Déhydrocampholenolactose
(campholénolide)

```
CH³   CH³
  \   /
    C
  /   \
H²C     C — CH³
|       | \
|       |  O
|       | /
H²C  —  C  —  CH²  —  CO²C²H⁵
```

Cétocampholénate d'éthyle
(oxycampholanoate d'éthyle)

— **Nouveaux phénols dinaphtopyraniques.** Note de M. Fosse.

Les sels de dinaphtopyryle se copulent avec le phénol, le naphtol-β et le gaïacol pour produire des corps phénoliques. La soudure du carbone pyranique se fait avec le carbone phénolique en para quand cette position est libre et en ortho quand elle est occupée. Ces phénols possèdent la propriété curieuse d'être insolubles dans les alcalis aqueux, mais soluble dans les alcalis alcooliques. Cette propriété serait due à la basicité de l'oxygène pyranique qui neutralise l'acidité de la fonction phénol pour former un sel stable en solution aqueuse et se décomposant, au contraire, en présence de l'alcool.

— **Sur les alcoylallylcétones** Note de M. Blaise.

L'iodure d'allyle réagit d une manière anormale sur le magnésium en présence de l'éther anhydre. Cependant cet iodure réagit avec une extrême énergie sur le nitrile en présence du zinc, mais on ne doit, en aucun cas, employer comme dissolvant l'éther anhydre. Le benzène peut être utilisé. La condensation doit s'effectuer à 0° et peut être prolongée 24 heures environ.

$$CH^2 : CH.\ CH^2I + R.\ C \equiv Az + Fn = CH^2 : CH.\ CH^2 - C\begin{cases} \nearrow Az - ZnI \\ \searrow R \end{cases}$$

$$2\,CH^2 : CH.\ CH^2 - C\begin{cases} \nearrow Az - ZnI \\ \searrow R \end{cases} + 4\,H^2O = 2\,CH^2 : CH.\ CH^2.\ CO.\ R + 2\,AzH^3 + Zn(OH)^2 + ZnI^2.$$

On obtient ainsi des cétones alkylés.

— **Acides et carbures éthyléniques oxyalcoylés.** Note de M. Ch. Moureu.

Dans cette note l'auteur mentionne une série d'acides éthyléniques oxyalcoylés $RC(OR') = CH - CO^2H$ et de carbures éthyléniques obtenus, les premiers, par saponification des éthers β-oxyalcoylés éthyléniques et les seconds, en décomposant les acides oxyalcoylés ainsi préparés, par l'action de la chaleur.

— **Recherches sur les azoïques des acétals et des acides nitrobenzoïques.** Note de M. Freundler.

L'étude de la réduction de l'alcool o-nitrobenzoïque et de ses éthers oxydes a mis en évidence l'influence des substitutions du noyau sur la formation des azoïques. Ces recherches ont été complétées en soumettant au même traitement (poudre de zinc, alcool et soude) les trois acétals et les acides o et p-nitrobenzoïques. Les dérivés o substitués donnent, dans ces conditions, des quantités pondérables de dérivés aminés. En outre, les éthers oxydes o-nitrobenzyliques et l'acétal o-nitrobenzoïque sont saponifiés par les alcalis, tandis que les isomères méta et para nitrés ne le sont pas.

— **Influence sur la végétation de l'acide carbonique contenu dans le sol.** Note de M. Demoussy.

— **Sur des cultures de diverses plantes supérieures en présence d'un mélange d'algues et de bactéries.** Note de MM. Bouilhac et Giustiniani.

— **Organisation et morphologie des Tridacnidés.** Note de M. Anthony.

— **De la sélection des caractères polytaxiques dans le cas de croisements mendéliens.** Note de M. Coutagne.

— **Rapports du développement de l'appareil trachéen et des métamorphoses chez l'insecte.** Note de M. Jules Anglas.

— **Application des rayons X à la recherche des perles fines.** Note de M. Raphael Dubois.

— **Expériences de pollinisation sur le sarrasin.** Note de M. Pierre-Paul Richer.

— **Sur la croissance en poids des végétaux** Note de Mlle Stefanowska.

— **Sur la culture du black-rot.** Note de MM. Viala et Pacottet.

— **Sur le rôle du phosphore dans les gîtes minéraux.** Note de M. de Launay.

Il semble que le phosphore ait pu jouer parfois, dans la métallurgie du globe, en même temps que le chlore et le fluor, soit à l'état de phosphore, soit à l'état d'acide phosphorique, un rôle de minéralisateur qu'on ne lui attribuait pas jusqu'ici. Ce rôle est surtout caractérisé dans les roches à minéralisateurs abondants, comme les granits à mica blanc, et dans les filons à métaux acidifiables, c'est-à-dire à oxydation profonde, tels que l'étain, l'uranium, etc., qui les accompagnent.

— **Sur la présence de l'Oligocène à Madagascar.** Note de M. Paul Lemoine.

— **Sur les séismes ressentis en Portugal en 1903.**

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Séance du 9 décembre 1903

Colorants nouveaux pour laine et modification du réactif de Schiff. — Les plis cachetés 1073 et 1079 de M. Prud'homme. portant la date du 6 et du 30 janvier 1899, concernent la préparation de nouveaux colorants pour laine, obtenus en traitant les dérivés diazoïques de certains colorants basiques (fuchsine, safranine, etc.), ou d'amines (nitranilines, benzidine, etc.), par l'acide sulfureux ou l'acide hydro-sulfureux, avec ou sans adjonction d'aldéhydes.

Le pli 1079 a, en outre, trait à la substitution de l'acide hydrosulfureux à l'acide sulfureux dans le réactif de Schiff, qui deviendrait ainsi plus sensible, et à l'emploi, comme nouveaux réactifs des aldéhydes, du diazo de la fuchsine, additionné d'acide sulfureux ou hydro-sulfureux.

Des échantillons de teintures sur laine faites avec un choix de cinq colorants nouveaux, sont soumis aux membres du comité.

L'examen de ces deux plis est renvoyé à M. Nœlting.

Noir d'aniline sur laine avec enlevages de couleur. — M. Pokorny, dans son pli cacheté n° 1056, du 1er octobre 1898, indique le procédé suivant :

Le tissu lavé, savonné, bisulfité et chloré avec 240 litres eau + 22 litres chlorure de chaux à 4°Bé (degré de ce mélange : 0°,6 Bé). Cette opération se fait à la continu, en 15 secondes, dans un gigger *ad hoc*. On lave sur un second gigger, enfin sur une machine à laver et on procède au séchage. Ces opérations sont très régulières.

Foularder 2 ou 3 fois en { 4 000 sel d'aniline / 1 500 chlorate de soude / 2 600 prussiate jaune } Mettre à 30 litres avec de l'eau

Impression des couleurs enlevage. Formule générale :

1 partie couleur ;
2 parties sulfocyanate de potassium ;
10 parties blanc de zinc pâte $^1/_1$;
20 parties eau d'amidon, avec ou sans acétate de soude.

Colorants employés dans la fabrication des échantillons qui accompagnent le pli : Bleu patenté V, Uranine, Thioflavine, Rhodamines 6 G et B extra.

Vaporisage de 15 minutes en doublier humecté. Laver et savonner.

L'examen de ce pli est remis à M. Jaquet.

Enlevage bleu de Prusse sur rouge turc, pli cacheté N° 698, du 10 août 1892 (Bontemps).

Le rapporteur, M. Schmid, n'ayant pas trouvé d'antériorité à ce procédé, propose l'insertion du pli au *Bulletin*. Il signale, en outre, la possibilité de remplacer, dans cette fabrication, le prussiate rouge par le prussiate jaune et d'obtenir un fond gros vert en ajoutant du plombite de soude dans la couleur d'impression.

Le comité décide l'insertion du pli au *Bulletin* ainsi que du rapport de M. Schmid.

Hydrosulfite formaldéhyde. Titrage au moyen de la solution cuivrique ammoniacale additionnée de sulfate de zinc ammoniacal. — L'examen de ce travail est remis à M. Wild.

Séance du 13 janvier 1904

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté, après la correction suivante :

Noir d'aniline sur laine avec enlevages de couleurs, de M. Pokorny, la deuxième phrase est à changer comme suit :

Le tissu est lavé, savonné, bisulfité et chloré avec 240 litres eau + 22 litres chlorure de chaux à 4° Bé + 18 litres acide chlorydrique à 4° Bé (degré de ce mélange : 0,6° Bé).

Bleu d'alizarine, l'historique de sa découverte et le discours de M. Brunck. — M. Maurice Prud'homme adresse au comité la lettre suivante :

Dans un discours prononcé à Cassel par M. H. Brunck, directeur général de la B. A.-u. S. F., le 21 septembre 1903, à l'occasion d'une fête offerte à M. Græbe (*Revue générale de chimie pure et appliquée*, 1903, p. 524), je trouve la phrase suivante : « Prud'homme, voulant régénérer l'alizarine et la nitroalizarine d'une couleur pour impression, renfermant de la glycérine, eut l'idée de la traiter par l'acide sulfurique : il observa bien la formation d'un mélange de matières colorantes impures, mais ne poursuivit pas ses recherches. En examinant cette réaction de plus près, je parvins à isoler le bleu d'alizarine, et à rendre sa fabrication pratique. »

Ce dernier point est parfaitement exact : mais les origines de la découverte du bleu d'alizarine, telles qu'il plaît à M. Brunck de les imaginer, sont absolument fausses. Je les ai exposées pour la première fois au comité de chimie, dans sa séance du 13 juin 1877 (Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse, 1877, p. 493) et le procès-verbal mentionne cette communication en ces termes ; « M. Prud'homme donne lecture d'une note, où sont consignés les premiers résultats qu'il a obtenus par l'action à chaud d'un mélange de glycérine et d'acide sulfurique concentré sur les matières colorantes de la série de l'anthracène... La mononitroalizarine donne naissance à deux nouveaux corps, etc. »

La note définitive, qui fut présentée à la Société industrielle le 23 juin 1877 et parut dans le numéro de décembre de son Bulletin, sous le titre, *Nouvelles matières colorantes de la série de l'anthracène*, débute ainsi : « Dans le cours de recherches, que j'avais entreprises, pour tenter de déshydrater certains corps, au moyen d'un mélange de glycérine et d'acide sulfurique concentré, il m'est arrivé de mettre en présence de ces réactifs diverses matières colorantes de la série de l'anthracène. »

Dans aucune de ces communications, il n'est donc question de régénérer la nitroalizarine d'une couleur d'impression. Les conditions mêmes dans lesquelles se firent mes essais, sont incompatibles avec cette opération, et il est presque inutile d'insister sur l'invraisemblance d'une pareille entreprise, tentée *avec de l'acide sulfurique à* 66°, tandis que le traitement, dont le but est de saccharifier l'amidon de l'épaississant et d'éliminer le mordant, se fait toujours avec de l'acide très étendu.

Le comité s'associe à la protestation de M. Prud'homme et vote l'insertion de sa lettre au procès-verbal. Il rappelle à cette occasion l'article suivant paru dans les *Annales* de Liebig, 201, p. 333.

Sur le bleu d'alizarine, par C. Græbe.

« En 1877, Prud'homme (1) communiqua l'observation intéressante que l'orange d'alizarine (β-nitroa-
« lizarine de Rosenstiehl et Caro) chauffée avec la glycérine et l'acide sulfurique fournit un mélange de
« deux matières colorantes. L'une teint les mordants d'alumine en violet et les mordants de fer en
« bleu, tandis que l'autre donne des teintures brunes avec les deux mordants. Cette observation, que
« Prud'homme ne poursuivit pas plus loin, conduisit H. Brunck à fonder la fabrication industrielle
« d'un nouveau colorant. Il réussit à préparer à l'état pur le corps teignant en bleu, d'élaborer au point
« de vue technique le procédé de préparation et à l'exploiter sur une grande échelle. Depuis le com-
« mencement de l'année 1878, cette matière colorante est livrée au commerce par la Badische Anilin
« und Sodafabrik à Ludwigshafen-a/Rh., etc. »

Enlevage noir d'aniline sur laine, par M. Pokorny. — M. Eugène Jaquet, nommé rapporteur de cette question, prie le comité de désigner un autre de ses membres pour remplir ces fonctions.

Le travail est renvoyé à l'examen de M. Henri Schmid.

Encres à marquer les tissus. — Concours au prix n° 39.

M. Jaquet présente sur cette question le rapport suivant :

Rapport sur une demande de concours au prix 39.

Encre à marquer « Elsass ».

Cette encre paraît être à base de goudron.

Elle supporte bien le flambage mais résiste incomplètement aux opérations de blanchiment.

Après une teinture en nuances foncées cette encre n'est plus du tout visible.

Elle ne répond pas aux exigences du prix 39.

Encre à marquer « Lothringen ».

Au flambage au gaz le tissu est peu attaqué, par contre à la plaque, l'altération est sensible.

Si l'on a soin de ne prendre les pièces marquées avec cette encre, en travail, que deux ou trois jours après le marquage, la résistance au blanchiment est parfaite, et les caractères restent visibles après la teinture en nuances foncées.

Par contre, ces qualités n'existent plus lorsque l'on blanchit le tissu fraîchement marqué.

Quoique cette encre soit une des meilleures qui existent jusqu'à présent, elle ne répond pas aux exigences du prix 39.

Mordançage. — Etude sur le mordançage de la soie. — Concours au prix n° 15. — L'examen de cette demande est renvoyé à M. Léon Bloch.

Aluminate de soude électrolytique, de M. E. Fahrig. — Le comité prie MM. Nœlting et Wild de se charger de l'analyse de ce produit.

Dosage des sulfocyanures, en présence des sels précipitant l'azotate d'argent; Cristallisation du chlorure d'ammonium ; Note sur les formiates métalliques.

Le comité de chimie adresse à MM. A. Dubosc et O. Piequet ses remerciements pour l'envoi de ces trois brochures, qui trouveront place à la bibliothèque de la société. Ces travaux, ayant paru ailleurs que dans nos Bulletins, ne sauraient donner lieu à un rapport du comité.

Amines primaires. — Pli cacheté n° 1170, de M. Robert Lepetit. — Le rapporteur, M. Freyss, demande l'envoi de son rapport à M. Lepetit, en priant ce dernier de compléter certaines indications. — Adopté.

Enlevages à l'hydrosulfide formaldéhyde. — Le comité adjoint au rapporteur, M. Schmid, une commission de six membres pour l'examen des plis Cam. Kurz et Emile Zundel. Cette commission est composée de MM. Albert Scheurer, Nœlting, Binder, Jaquet, Romann, Cam. Schœn.

Enlevages à l'hydrosulfite formaldéhyde. — M. Romann présente quelques observations sur la couleur dont la composition se trouve indiquée dans le pli cacheté de M. Kurz. Lecture faite de cette note, son examen est renvoyé à la prochaine séance.

Renouvellement du bureau. — MM. Albert Scheurer, secrétaire adjoint, Nœlting et Oswald, secrétaires adjoints, sont renommés à l'unanimité.

---

(1) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 28, 62 (1877). Ce mémoire est identique avec celui publié dans le *Bulletin* de Mulhouse, 1877, p. 610.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-HUITIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVIII[e] — I[re] PARTIE

Livraison 748 **AVRIL** **Année 1904**

SVANTE ARRHÉNIUS

Par **M. R. Abegg** (1).

L'attribution qui vient d'être faite du prix Nobel, pour la chimie, à Svante Arrhénius, professeur à la Högskola, à Stockholm, nous fournit l'occasion de donner à nos lecteurs un court aperçu des découvertes scientifiques effectuées par ce savant dans notre domaine. Nous sommes à même de le faire, grâce à des renseignements d'origine suédoise qui nous sont parvenus par l'intermédiaire du chimiste Otto Pettersson et du météorologiste Nils Ekholm, deux savants bien connus.

Arrhénius, né le 19 février 1859, âgé aujourd'hui de 45 ans, commença en 1876 ses premières études scientifiques à Upsala, où il se tourna de préférence vers la physique. Comme les conditions ne lui étaient pas favorables, il revint bientôt à Stockholm où il trouva bon accueil, comme élève, dans le laboratoire de la *Vetenskap Akademi* (Académie des sciences) chez le professeur Edlund. Aussitôt il entreprit l'étude de la conductibilité des électrolytes, qui le conduisit à la conception de la dissociation électrolytique. Son dessein de se servir de ses recherches sur la conductibilité galvanique des électrolytes comme dissertation pour obtenir le grade de docteur à Upsala se heurta à des difficultés inattendues. Les physiciens autorisés rejetaient le travail comme n'appartenant pas à leur domaine et les chimistes qui étaient obligés de le juger arrivaient en majorité à la sanction *non sine laude approbatur*.

Une appréciation que le Prof. Pettersson, qui appartenait alors à la minorité à Upsala, publia dans la *Nordisk Revy*, un an plus tard, en décembre 1884, prouva que tout le monde n'était pas aveugle sur le sens du travail d'Arrhénius ; nous lui empruntons ce qui suit à cause de son intérêt historique.

Lorsque le président de la *British Association*, lord Rayleigh, disait, à la réunion de 1884 : *from the further study of electrolisis we may expect to gain improved views as to the natvre of the chemical reactions, and of the forces concerned in bringing them about... I cannot help thinking that the next great advance, of which we have already seen some foreshadowing, will come, on this side* (2), il aurait dû dire que le premier apport, concernant une théorie chimique rationnelle, avait déjà été fait par Berzélius en partant de l'électrolyse. Pettersson exposa alors que la théorie de Berzélius était restée en chemin, pensant que la loi de Faraday lui avait porté un coup mortel, car la même quantité d'électricité mettait en liberté, dans les différentes combinaisons, le même nombre de valences, quoique l'on eût dû supposer que les forces chimiques étaient assez différentes. Comme, d'après cela, les réactions pour la plupart se jouent entre électrolytes, une théorie des électrolytes est alors aussi valable qu'identique à une théorie des transformations en général. Arrhénius a donc étudié, dans son travail, l'état électrolytique dans les solutions et amené à discussion des phénomènes bien étudiés pour ainsi dire de toute sorte ; il les examinait à un point de vue commun et hardiment, mais avec une clarté frappante,

(1) *Zeitschrift für Elektrochemie*, **1904**, X, 109.

(2) De l'étude ultérieure de l'électrolyse nous pouvons nous attendre à avoir des vues plus nettes en ce qui concerne la nature des réactions chimiques et la nature des forces qui les produisent... Je ne peux pas m'empêcher de penser que le prochain progrès à réaliser, progrès que nous entrevoyons, sera réalisé dans cette direction.

il prenait comme base l'hypothèse de Clausius et de Williamson. Pettersson énumère rapidement l'ensemble du travail d'Arrhénius : l'explication de l'électrolyse et de la loi de Faraday se déduit des charges égales d'électricité des ions ; le parallélisme entre la vitesse de réaction et la concentration des ions en est une conséquence ultérieure. Ceci, entre autres, a trouvé une vérification importante dans les expériences d'Ostwald sur la conductibilité des acides, d'une part, et sur leur action invertissante et catalysante, d'autre part. Le Prof. Ostwald (1) a dit que l'idée de trouver une filiation dans ces phénomènes aussi dissemblables lui est venue à l'esprit depuis longtemps, mais que la solution et la priorité revenaient entièrement à Arrhénius dont les travaux appartiennent à ce qui a été publié de plus important sur la théorie de l'affinité. Plus loin, Pettersson relève la *conclusion hardie* qu'Arrhénius donne pour l'explication des chaleurs de neutralition, ses déductions des poids équivalents qui, d'après Pettersson, sont formés indépendamment de la théorie de Guldberg-Waage.

La force du Dr Arrhénius est dans sa capacité d'utiliser ce matériel considéré comme mort dans la science; ce matériel, qu'il a lui-même conditionné jusqu'ici joue un rôle très secondaire par rapport à celui qu'il a été appelé à jouer à la suite de recherches étrangères à l'édification de sa théorie. (Dans la première partie, se trouve cette caractéristique d'Arrhénius, comme pour la plupart des grands théoriciens, d'être extraordinairement précis, mais non moins précis quand il s'est agi plus tard de confirmation expérimentale). Pettersson conclut par ces paroles : « La section (de la faculté d'Upsala) a accordé à cette dissertation la mention *non sine*. Ceci est très prudent, mais c'est une décision malheureuse. On peut commettre une erreur par pure circonspection. Il y a, dans le travail d'Arrhénius, certains chapitres (par exemple ceux où il traite de la découverte de la relation entre la conductibilité et la vitesse de réaction) qui, en eux-mêmes, semblent dignes de la plus haute appréciation que la section puisse accorder. »

Cependant Arrhénius, après l'appréciation que l'on a vue de son travail par la Faculté et malgré les appréciations brillantes d'une dissertation dont les témoins qui l'avaient entendue causaient encore, Arrhénius, disons-nous, se trouvait en danger de ne pas être nommé privat-docent ; il arriva pourtant à ce premier poste en 1884. Il fut nommé privat-docent pour la chimie physique, spécialité qui, encore aujourd'hui bien souvent, est la part de ceux qui ne sont connus ni comme chimistes, ni comme physiciens, et ceci ne le faisait pas compter parmi ceux pouvant

---

(1) En effet, Arrhénius, en 1887, a formulé la théorie de la dissociation électrique. Il a fait ressortir (*Zeitschrift für physikalische Chemie*, I, 631, **1887**) les objections qui s'élevaient contre la théorie de Davy et Grotthus, et cela d'une manière extrêmement nette. Davy avait remarqué que les solutions des sels sont décomposées par le courant, ce qui devait faire naître l'idée d'une relation entre les affinités chimiques et les forces électriques. Dans la molécule elle-même l'affinité unissant deux atomes n'est autre chose que l'attraction électrostatique des deux corpuscules. Immédiatement se pose une question : Comment se peut-il que l'on admette une charge électrostatique des éléments quand ils sont pris tels quels ? Cette difficulté fut surmontée par Davy (*Element of the Chemical Philosophy*, **1812**) en admettant que les atomes se chargeaient par contact ; cette conception permet de déduire que l'affinité chimique et ses manifestations extérieures sortiraient de rien.

Pour Grotthus l'échange progressif des ions entre les molécules devait se produire d'autant plus facilement que les molécules de l'électrolyte se trouvaient plus voisines, autrement dit que la solution était plus concentrée. L'expérience a montré pourtant que la conductibilité d'une solution $\frac{N}{1000}$, par exemple, n'est pas inférieure au millième de celle de la solution normale, mais supérieure à cette limite sans exception. On retrouve ici une concordance parfaite avec la théorie de la dissociation.

En somme, l'ancienne hypothèse de la décomposition des molécules par le courant se brise contre les difficultés et les contradictions que lui oppose l'expérience.

Arrhénius a su faire comprendre que les solutions salines devaient se comporter autrement que des solutions d'un corps tel que le sucre. Cette différence provient de la dissociation moléculaire des sels. Ce savant a pu calculer le degré de dissociation, point important puisque toutes les molécules ne sont pas dissociées, mais seulement une fraction de celles-ci.

Les abaissements anormaux du point de congélation lui ont servi de point de départ. Suivant le nombre d'ions formés, on calcule les formules donnant la fraction dissociée en employant un facteur déterminé par des mesures.

Cette notion de la fraction dissociée a permis de déduire des mesures de conductibilité. Comme ce sont les ions seuls qui assurent le passage de l'électricité, la faculté de conduire l'électricité augmente avec la dilution, car la dissociation croît avec la dilution.

Les idées d'Arrhénius rencontrèrent naturellement de l'opposition, comme on l'a fait remarquer plus haut. Ostwald n'a pas craint de dire dans son *Lehrbuch der allgemeinen Chemie*, II, 2e édition, p. 543. « L'hypothèse du dédoublement en solution de composés tels que l'acide chlorhydrique, le chlorure de potassium, la potasse, considérés habituellement comme formés d'éléments étroitement liés, a rencontré de nombreux contradicteurs. Parmi ceux-ci, il faut compter surtout les gens qui ont le moins compris une théorie qu'ils ont combattue, une théorie, comme il a été dit, ayant quelque chose *d'opposé au sentiment chimique*. [N. D. L. R.].

aspirer à l'enseignement des matières officielles. Scientifiquement, il ne fut pris au sérieux que lorsque l'étranger lui accorda une part d'attention qui lui fut confirmée par une visite qu'Ostwald, alors professeur à Riga, lui fit en 1886, visite qui, aux yeux de l'entourage d'Arrhénius, avait assez d'importance pour que l'on vint l'en féliciter de tous les côtés.

Par l'intermédiaire d'Edlund, il reçut, de l'Académie de Stockholm, une bourse de voyage importante avec laquelle il alla à Wurzbourg, chez Kohlrausch ; à Graz, chez Boltzmann ; à Leipzig, chez Ostwald et à Amsterdam, chez Van't Hoff et il employa entièrement son temps à des recherches nombreuses et brillantes qui, toujours, confirmaient à nouveau et d'une manière variée la fécondité et l'importance de la jeune théorie des ions. Mais même ces productions ne donnaient pas à Arrhénius la reconnaissance scientifique et une situation dans sa patrie. En 1891, Angström fils, professeur-adjoint de physique à la *Högskola* de Stockholm, une université privée, s'en alla au laboratoire de l'Université d'Upsala. Arrhénius n'arriva pas à cette modeste situation sans difficulté et ce ne fût qu'après qu'il eut refusé la proposition d'un poste de professeur à Giessen. Il eut encore de plus grandes difficultés à surmonter lorsqu'il s'agit, pour lui en 1895 de faire transformer la place de professeur-adjoint en une chaire fixe de professeur. Quoiqu'il n'y eut aucune autre personne pour entrer en compétition avec le possesseur actuel de ce poste, des intrigants insinuèrent qu'Arrhénius devait attendre, puis il fut soumis à une appréciation de sa compétence par de savants collègues ; parmi ceux-ci, on choisit l'anglais lord Kelvin, le suédois Hasselberg et le danois Christiansen. L'appréciation de ce dernier fut enthousiaste et sans réserve « pour l'homme dont la compétence était si universellement reconnue que le choix devait tomber sur celui qui avait déja brigué cette place ». D'un autre côté lord Kelvin écrivait une lettre privée au mathématicien Mittag-Leffler, que l'on comptait parmi les adversaires d'Arrhénius, en se montrant très opposé à la théorie des ions. Et Hasselberg fournissait un rapport où il trouvait les travaux d'Arrhénius insuffisamment scientifiques pour reconnaître sa compétence.

Ce même Hasselberg avait, deux ans auparavant, fait l'éloge devant l'Académie d'un travail d'Arrhénius sur l'influence de la lune sur l'électricité de l'air et proposé pour lui un subside en argent.

La honteuse intrigue menée contre Arrhénius souleva beaucoup plus d'écho que les auteurs n'en avaient attendu et lorsque le bruit en parvint à l'étranger, il provoqua un écho qu'Ostwald refléta dans une lettre à Pettersson.

« Y a-t-il encore des gens qui mettent en doute l'importance fondamentale des travaux d'Arrhénius ? Ce serait incroyable si Arrhénius n'était pas nommé à Stockholm car ce serait un fait unique dans l'histoire de la science. Je prendrai soin qu'il attire l'attention. »

On se dépêcha de débarrasser le monde de ce scandale et on installa Arrhénius à l'*unanimité* à l'*exception* de la voix du Prof. Key, comme professeur, presque en même temps la *Deutsche Bunsen-Gesellschaft* le nommait membre d'honneur. Encore une fois l'éloignement jaloux dans lequel on tenait le physicien suédois se manifesta en 1893, lorsqu'on lui préféra, pour faire partie de l'Académie des sciences de Suède, Angström fils (c'est comme en France). Enfin en 1901 le météorologiste Rubenson, de Stockholm, récemment décédé, rendit au moins le service à l'Académie de ne pas se compromettre plus longtemps devant le monde entier en voulant ignorer le plus grand des savants suédois.

Arrhénius, malgré toutes ces tribulations et d'autres encore, ne s'est jamais laissé troubler dans sa quiétude et ses préoccupations scientifiques. Il s'est toujours intéressé vivement à toutes les questions scientifiques, comme le témoigne la variété de ses travaux. En même temps que le développement de la théorie de la dissociation, il a envisagé divers problèmes de la physique cosmique et, plus récemment, de la biologie (influences physiologiques de l'électricité atmosphérique, propagation de la vie dans le monde,) (1).

Si l'on examine ces travaux et combien ils furent peu appréciés, on voit que c'est seulement le paiement d'une vieille dette qu'aujourd'hui son pays, d'accord avec le monde entier, vient d'effectuer en lui attribuant la plus haute récompense scientifique.

Nous pouvons nous réjouir particulièrement de ce résultat, qu'Arrhénius ait obtenu le prix de chimie, c'est la preuve de l'importance que la chimie physique a prise dans la science chimique.

(1) Arrhénius est aussi l'auteur de deux manuels: *Traité d'électrochimie* (en suédois, 1900, traduit en allemand et anglais), et *Traité de physique cosmique* (en allemand, 1903). Arrhénius a été Recteur de l'Université de Stockholm, de 1897 à 1902. [N. D. L. R.].

REVUE DES MATIÈRES COLORANTES NOUVELLES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Par **M. Frédéric Reverdin** (1).

La *fabrique de produits chimiques ci-devant Sandoz à Bâle* vend sous les noms de *noir sulfone solide F et FB* et de *noir acide 3X* deux colorants pour la teintnre de la laine que l'on emploie d'après le procédé indiqué par les fabricants de la manière suivante :

On teint au bouillon pendant environ une heure avec

2 °/₀ d'acide sulfurique
ou 10 » de bisulfate de soude

jusqu'à épuisement du bain. La solidité du noir sulfone solide peut être augmentée en traitant après teinture comme il suit :

Après l'épuisement du bain, on abaisse la température à 70-80° et on ajoute 2 °/₀ de chromate de potasse ou de chromate de soude, on chauffe ensuite au bouillon et on maintient cette température pendant une 1/2 heure.

Deux nouveaux colorants de la même maison, le *Bleu Xylène VS* et le *Bleu Xylène BS* fournissent sur laine des nuances d'une pureté et d'une vivacité remarquables et douées d'une excellente solidité à la lumière, au foulon, au frottement et au soufre.

Ces deux marques unissent facilement ; on les recommande en premier lieu pour la teinture en pièces comme Bleus très solides ou pour des nuances modes de tout genre, en combinaison avec d'autres couleurs acides. Ces bleus ne teignent pas les filets de coton blanc qui peuvent se trouver sur les pièces.

On peut aussi avantageusement employer les bleus Xylène pour la teinture de la laine filée et peignée pour remonter les nuances obtenues avec des alizarines et d'autres couleurs au chrôme, dans l'impression de la laine, dans la fabrication des laques etc.

Le *Rouge pour laques C* est un nouveau colorant azoïque des *Farbwerke vormals Meister Lucius und Brüning*, qui est spécialement indiqué pour la préparation des laques. Ce colorant peut servir à la préparation de couleurs pour l'imprimerie, la lithographie et la peinture ainsi que pour papiers peints et couchés à la colle. La solidité à la lumière et à la chaux est très bonne. La précipitation du rouge pour laques C est très simple et complète. On précipite de la façon habituelle avec addition de sels de baryum, de plomb ou de calcium ; il est avantageux de procéder à l'ébullition, la double décomposition se faisant le mieux dans ces conditions et la solidité des laques se trouvant augmentée.

Les *Farbwerke Hœchst* ont introduit sous le nom de *Bleu Mélanogène BG* une nouvelle marque verdâtre de Bleu Mélanogène, que l'on emploiera dans les cas où il s'agit d'obtenir une égalité de nuance parfaite, pour la teinture des filés à tricoter et pour broderies, de chaînes, de pièces au jigger ou à la cuve à tourniquet ainsi que pour le coton en bourre.

On teint avec le Bleu Mélanogène BG de la même façon qu'avec les colorants directs dans les cuves ordinaires en bois ou en fer et au dessus du niveau du bain.

Pour 100 kilogrammes de filés on emploiera

	Premier bain	Vieux bain
Bleu Mélanogène BG	2 à 8 kilogrammes	1,700 à 6,800 kilogrammes
Soude calcinée	2 à 8 »	1,200 à 5,200 »
Sel marin	10 à 40 »	1,200 à 5 »

Le colorant est dissous avec la moitié de la proportion de sel de soude indiquée. On chauffe le bain de teinture à 90° et on ajoute d'abord la moitié des quantités de sel marin, de sel de soude et de la dissolution du colorant. On entre ensuite les filés préparés pour la teinture, on lisse cinq fois et on ajoute l'autre moitié de la dissolution du colorant. Après 10 lisses on ajoute au bain l'autre moitié des sels indiqués et on continue à teindre pendant 1/2 à 3/4 d'heure en maintenant la température du bain à 85-90°. Pour les nuances claires on peut sans inconvénient laisser la température du bain s'abaisser. Après teinture on rince à fond, puis on traite dans un nouveau bain, les filés avec 2 à 5 kilogrammes de sel fixateur M et 2 kilogrammes d'acide acétique à 30 °/₀, 1/4 d'heure à froid puis 1/4 d'heure à 50° ; on rince bien. Si dans cette dernière opération on tient à remonter avec des colorants basiques, on manœuvrera d'abord le coton à froid dans le bain monté avec le sel fixateur et l'acide acétique, puis on ajoutera la dissolution du colorant basique en plusieurs portions et on élèvera la température du bain dès que le colorant basique sera épuisé.

(1) Voir *Mon. Scient.*, 1904, p. 33.

Les nuances ainsi obtenues sont très solides au lavage et au foulon, solides à chaud aux alcalis et aux acides, à la lumière et au frottement ; la solidité au chlore est médiocre.

Les *Noirs Dianile foncés T concentrés et BT concentrés* sont deux nouveaux colorants noirs pour coton que l'on teint en bain additionné de sel marin ou de sulfate de soude à l'ébullition. Une faible addition de soude est recommandable lorsqu'on se sert d'eau calcaire.

Comme solidité, ces marques correspondent aux autres marques destinées à l'obtention de noirs bon marché. Un traitement ultérieur au sulfate de cuivre et au bichromate de potasse augmente la solidité et spécialement la solidité à la lumière. Les fabricants recommandent de ne pas employer un bain trop court dans la teinture sur pièces pour éviter le bronzage.

Le remontage au noir d'aniline donne de bons résultats ; à cet effet, on emploiera pour 100 kilogrammes de marchandise

3,500	kilogrammes	de sel d'aniline
2,350	»	d'acide sulfurique concentré
1,500	»	de sulfate de cuivre
5	»	de bichromate de potasse
1 500 litres d'eau.		

On monte le bain avec les ingrédients indiqués, sauf le bichromate, qui est ajouté en plusieurs portions et cela dans la première 1/2 heure. Après avoir manœuvré 1/2 heure on monte en une nouvelle 1/2 heure à 60° et on maintient encore pendant une demi-heure cette température ; puis on rince à fond et on savonne.

Le Noir Dianile foncé T concentré donne le noir courant à ton neutre, tandis que la marque BT concentré fournit un noir à reflet bleu.

Les fabricants recommandent ces colorants pour toutes les branches de l'industrie du coton et du lin, mais surtout pour la teinture en bourre et en filés.

On obtient avec la *Base de Noir Diphényle I* un noir ne verdissant pas et ne dégorgeant pas au frottement.

Dans diverses industries on exige un noir absolument solide et nourri, ce qui ne pouvait être réalisé jusqu'ici qu'avec le noir d'aniline. Ce noir cependant a le grave inconvénient de verdir à la longue et d'attaquer la fibre surtout lorsqu'il s'agit de la teinture de filés très fins. Le noir fait avec la base ci-dessus ne présenterait pas ces inconvénients et voici quel est le procédé de teinture breveté, recommandé par les fabricants :

Bain de teinture

Mucilage d'adragante 60/1000	1 kilogramme
Eau	2,250 litres
Base de Noir Diphényle I	0,300 kil.
Acide acétique 8° Bé	1 litre
Acide lactique 50 %	0,400 c. c.
Huile d'aniline C I	0,050 »
Chlorate de soude 1 : 3	0,750 »
Chlorure d'aluminium 30° Bé	0,150 »
Eau	4 litres
Chlorure céreux 20 %	0,100 c. c.

On prépare le bain de teinture en dissolvant la Base de Noir Diphényle dans les acides acétique et lactique, puis on y ajoute l'adragante, l'eau et l'huile d'aniline. Au mélange refroidi on ajoute les dissolutions de chlorate de soude, de chlorure d'aluminium et de chlorure céreux préparées séparément et on étend à 10 litres.

Pour la teinture on se sert de terrines dans le genre de celles qui servent pour le noir d'aniline par oxydation ou pour le Rouge Azophore. On met 6 litres de bain de teinture dans la terrine, puis on y plonge les filés non décreusés, le mouillage se faisant très bien et par parties de 1 kilogramme. On tord d'une façon égale et on essore légèrement ; le liquide récupéré est remis dans la terrine. Pour la passe suivante, également de 1 kilogramme, on ajoute au bain restant dans la terrine 3/4 de litre de bain frais et ainsi de suite.

Après essorage, on met sur bâtons, puis on sèche vers 60°, on vaporise ensuite 2 à 3 minutes sans pression, enfin on lave et le cas échéant, on savonne légèrement.

Le noir ainsi obtenu est d'une solidité remarquable, il est solide au savon et à la soude, aux acides et à la sueur, à la lumière et au soufre. il ne verdit pas et n'attaque point la fibre ; la solidité au chlore est seule un peu inférieure à celle du noir d'aniline par oxydation.

Parmi les carnets d'échantillons présentés à leur clientèle par les *Farbwerke vormals Meister Lucius und Brüning* nous signalerons celui des *colorants dianile sur filé mercerise* dans lequel on a réuni les teintures obtenues avec des colorants solides à l'acide et à la sueur, ce qui leur permet de supporter l'opération ayant pour but de donner du craquant à la fibre.

Un autre carnet renferme des teintures solides au foulon obtenues sur *déchets de laine, coton et soie* avec le procédé de teinture. Enfin un 3e carnet de la même maison réunit, en échantillons provenant de l'industrie, les *colorants Thiogène sur molesquine*. Ces colorants qui unissent très bien donnent à la molesquine l'aspect du drap qui est fort apprécié et ressort surtout après l'apprêt. Cet effet est accentué par l'excellente pénétration et la netteté des lisières.

Les *colorants Thiogène sur coton en bourre* font également l'objet d'un carnet fort intéressant par la diversité des nuances obtenues et leur solidité.

Nous signalerons encore un carnet montrant les nuances que l'on peut obtenir sur *tissus de laine avec fils à effet de coton* avec le *noir d'alizarine à l'acide*.

La *Manufacture Lyonnaise de matières colorantes* a mis en vente sous la dénomination de *Jaune Indien FF* un nouveau colorant acide, qu'elle recommande spécialement pour la teinture du cuir; ce nouveau jaune possède un ton plus pur que les autres colorants de la même série. Voici les procédés de teinture indiqués par la maison en question.

Teinture du cuir tanné a l'écorce ou au sumac

1° *Teinture au plongé.* — Après avoir été bien foulonnée la peau est manœuvrée de la façon habituelle pendant environ 10 minutes dans la solution du colorant à 45° environ. Pour 2 peaux et 6 litres de bain on emploie pour une nuance brun-jaune avec 20 grammes de Jaune Indien FF ou pour une nuance plus brune avec le mélange de 8 grammes Jaune Indien FF, 12 grammes Brun Havane S, 1 gramme noir naphtol B

4 à 5 centimètres cubes d'acide sulfurique
ou 10 à 15 » » d'acide acétique à 30 %
ou encore 10 à 15 grammes de bisulfate de soude.

On peut teindre indifféremment soit au plongé, soit au tourniquet, soit au turbulent en employant pour 2 peaux les mêmes proportions de colorant et d'acide que ci-dessus.

2° La teinture à la brosse s'effectue comme d'ordinaire; selon les nuances, on compte pour chaque litre d'eau environ 6 à 12 grammes de colorant. Dans cette application on recommande l'addition de 10 centimètres cubes d'acide acétique par litre.

Lorsqu'il s'agit de peaux chromées, on les désacidule puis on les nourrit dans le turbulent à une température de 50 à 60° avec une émulsion grasse, on rince ensuite et après avoir laissé égoutter on teint de la manière suivante :

Pour 100 kilogrammes de cuir chromé (peaux mouillées) on ajoute au turbulent

80 à 100 litres d'eau
100 litres d'ammoniaque,

et la solution de colorant renfermant pour une nuance jaune-brun, 1 500 grammes de Jaune Indien FF et 500 grammes de Brun Havane S et pour une nuance brune 600 grammes de Jaune Indien FF, 1 200 grammes de Brun Havane S et 60 grammes de Noir Naphtol B.

On teint à 50-60° pendant 1/2 heure puis on ajoute une solution de

200 à 250 centimètres cubes d'acide sulfurique
dans 10 litres d'eau,

et on continue à teindre pendant encore 10 minutes.

Il n'est pas besoin de mordant pour fixer le Jaune Indien FF ni les autres colorants acides auxquels il peut être combiné. Néanmoins pour faciliter la préparation ultérieure du cuir, on recommande d'ajouter un peu de sumac directement au bain, au début de la teinture. Pour 100 kilogrammes de peaux on peut employer la décoction de 3 à 4 kilogrammes de feuilles de sumac, sans crainte d'altérer le caractère du cuir chromé.

Les marques M et MCC de *Jaune solide pour papier* servent surtout pour la teinture des pâtes de bois et se distinguent par leur excellente solidité à la lumière et aux acides ainsi que par le grand avantage qu'elles ont sur les autres colorants de ne pas rougir au calandrage. On dissout le jaune solide dans de l'eau bouillante aussi exempte que possible de calcaire et on verse la solution dans la pile avant l'addition de la colle de résine. On laisse le colorant agir pendant 1/2 heure et au bout de ce temps on ajoute comme d'ordinaire la colle de résine et le sulfate d'alumine.

La propriété des *colorants Anthracène au chrome* de la Manufacture Lyonnaise de matières colorantes, de donner en bain fortement acidulé à l'acide sulfurique des nuances bien unies et très solides au foulon, à la lumière et au décatissage rend ces colorants précieux pour la teinture de la laine renaissance carbonisée; on peut dans leur emploi supprimer la neutralisation de la marchandise souvent indispensable lors de l'emploi d'autres colorants. On teint les déchets de laine carbonisés et non désacidulés avec addition de 10 à 20 % de sulfate de soude cristallisé; on entre à une température de 50 à 80° et on fait bouillir pendant une heure; on refroidit ensuite, on ajoute du bichromate de potasse, en quantités indiquées dans une carte d'échantillons publiée

par la maison et variable suivant les colorants, et on teint pendant 1/2 heure à 3/4 d'heure au bouillon.

Deux nouveaux produits appartenant à la série des colorants Anthracène au chrôme, les *Bleus Anthracène au chrôme B et R* unissent bien et sont très solides à la lumière.

On peut teindre avec ces colorants en un seul bain ou teindre sur laine mordancée au chrome.

Suivant l'intensité de la nuance demandée on garnit le bain avec

1 à 4 % d'acide sulfurique
10 % de sulfate de soude cristallisé,

et la quantité nécessaire de colorant. On entre à 40-60° environ, on chauffe à l'ébullition et on maintient cette température pendant une heure ; on refroidit le bain, on y ajoute les quantités indiquées de bichromate de potasse et on fait bouillir encore pendant 3/4 d'heure à 1 heure.

Pour teindre sur mordant, on mordance d'abord la laine de la façon habituelle avec 3 à 4 % de bichromate de potasse et 2 1/2 à 3 % de tartre, on rince et on teint ensuite en bain neuf avec addition de 3 à 6 % d'acide acétique. On entre à 40-60°, on chauffe à l'ébullition en 20 à 30 minutes et on fait bouillir pendant 1 1/2 à 2 heures, puis on rince à l'eau et on sèche. Lorsqu'on se sert, pour la teinture, d'appareils en cuivre, on doit ajouter au bain 0,5 % de sulfocyanure d'ammonium du poids de la laine et ce n'est qu'au bout de 20 minutes qu'on ajoute le colorant, l'acide et le sulfate de soude.

Ces deux nouvelles marques peuvent être combinées avec tous les colorants anthracène et autres produits demandant un traitement au bichromate après teinture, ainsi que sur mordant de chrome, avec toutes les couleurs d'alizarine qui s'emploient par ce procédé.

Le *Marron immédiat B concentré* et le *Vert foncé immédiat B concentré* sont deux nouveaux colorants au soufre de la *Manufacture Lyonnaise de matières colorantes*, que l'on emploie d'après le procédé ordinaire.

La nuance rougeâtre du *Marron* et les excellentes qualités de solidité de ce produit le rendent très précieux pour la production de nuances cachou rougeâtres, ainsi que comme fond pour des nuances Bordeaux foncées. Le marron immédiat B convient très bien, d'après les fabricants, pour la teinture dans des appareils mécaniques.

Le *Vert foncé* est recommandé pour la production de nuances vert-foncé, dans les différentes applications sur coton. Un léger remontage en colorants basiques, tels que le Vert brillant, la Thioflavine T ou le Bleu méthylène nouveau permet d'arriver à des tons plus vifs.

Grâce à son excellente solubilité le Vert immédiat foncé se prête aussi très bien à la teinture dans des appareils mécaniques.

Le *Noir immédiat brillant B* complète la série des noirs immédiats de la même maison et se distingue par une nuance bleuâtre, bien nourrie et très agréable ; il est tout particulièrement intéressant pour la teinture en noir bleuté et vif sur filés et tissus de coton mercérisés.

On emploie en teinture pour 10 parties de Noir immédiat brillant B, 7 à 8 parties de sulfure de sodium cristallisé.

En traitant les teintures de Noir immédiat brillant B avec 3 % de bichromate de potasse et 3 % d'acide acétique, la nuance devient plus bleutée et plus fleurie tandis qu'en traitant avec 1 % de sulfate de cuivre, 2 % de bichromate de potasse et 3 % d'acide acétique on obtient des noirs noirs très intenses. Il est utile de laisser les teintures suspendues à l'air pendant quelques temps avant de les traiter aux sels métalliques. Il faut toujours rincer le coton à fond pour terminer, soit qu'il ait été teint directement, soit qu'il ait été soumis au traitement aux sels métalliques.

On ajoute au dernier bain de rinçage 3 à 5 grammes d'acétate de soude par litre d'eau, sauf dans le cas où les teintures sont soumises ensuite à un des traitements alcalins usuels, tels que savonnage, ensimage, etc., puis on sèche sans rincer de nouveau. Lorsque les filés ou les tissus reçoivent finalement un apprêt, l'acétate de soude peut être ajouté directement à celui-ci.

Il arrive aussi parfois qu'on avive le coton en bain acide pour lui donner le toucher de la soie, comme cela se fait par exemple pour les cotons mercérisés. Dans ce cas on savonne comme d'habitude et au lieu de faire passer ensuite le coton dans un bain ne contenant que de l'acide, on le fait passer dans un bain renfermant par litre :

10 grammes d'acide acétique
ou 2 à 3 grammes d'acide tartrique
et 5 à 10 » d'acétate de soude.

La *Manufacture Lyonnaise de matières colorantes* a complété ses marques de couleurs immédiates par la fabrication des *indones immédiats B à 3B concentré* d'une nuance bleu verdâtre analogue à celle de l'indigo (Voir *Moniteur Scientifique*, 1903, p. 642) et du *Noir immédiat NBB concentré* qui fournit un noir très nourri, à reflet bleuâtre.

Nous signalons aux fabricants de papier une jolie carte d'échantillons de la *Manufacture Lyonnaise* montrant l'application des *couleurs diamine sur papiers chinés*. Ces colorants con-

viennent particulièrement bien pour la teinture des fibres pour chinage, étant donné qu'ils teignent directement sans addition d'aucun mordant la cellulose, le coton et toutes les autres fibres végétales utilisées dans la fabrication du papier. On trouve dans la carte d'échantillons en question le mode d'emploi recommandé.

Une autre carte nous montre les *doubles teintes sur tresses de paille* obtenues avec des couleurs immédiates d'après un procédé breveté par la même maison Cette carte est accompagnée des indications nécessaires sur l'emploi du procédé et nous pensons bien faire en la signalant aux spécialistes. Ce procédé d'application, très simple du reste, repose sur la propriété que possède la paille fendue d'absorber facilement les couleurs immédiates sur sa partie rugueuse intérieure, tandis que la partie lisse extérieure ne se colore que faiblement. Les teintes obtenues sont extraordinairement solides et résistent au démontage à chaud avec acide et bisulfite ainsi qu'au soufrage, à un degré qui permet d obtenir par ce procédé des effets d'une pureté qu'on n'a pu atteindre jusqu'à ce jour.

Enfin signalons encore la carte d'échantillons de *Tissus pour doublures mercérisés, avec effets de soie réservée*. Ces échantillons teints la plupart avec les couleurs immédiates de la maison d'après son procédé breveté, sont accompagnés des renseignements nécessaires sur le mode d'emploi des couleurs immédiates et des couleurs diamines pour l'application en question.

Les *Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer und C°* fabriquent sous le nom de *Chrysophénine R* une nouvelle marque qui se distingue par une nuance plus rougeâtre de la marque G tout en présentant les mêmes propriétés; elle fournit sur toutes les fibres végétales une nuance jaune d'or. On l'emploie en bain additionné de sel de Glauber et de carbonate de soude. Avec 1 % de colorant on obtient déjà sur satin de coton blanchi une très jolie teinture.

Le *Brun Catigène 2R* est un nouveau colorant au soufre que l'on emploie de la manière habituelle. Les teintures directes résistent très bien à la lumière, aux acides, au lavage et celles qui sont passées ensuite au chrome ont une nuance plus jaune et résistent encore mieux au lavage à l'ébullition.

Le *Vert-Benzo C* est un nouveau colorant de benzidine que l'on emploie en bain additionné de sel de Glauber ou de sel marin; il faut éviter la soude surtout en présence de cuivre. C'est un colorant pour coton dont les propriétés de solidité correspondent aux autres marques de Vert Benzo; la solidité à la lumière est un peu meilleure mais celle aux alcalis est un peu plus faible.

L'*Alizarine-astrol B* colorant acide de la série des Alizarine-saphirol et Alizarine-irisol, est doué d'un pouvoir d'égalisation très grand ainsi que d'une remarquable solidité à la lumière; il fournit des tons bleu-pur et peut être aussi employé pour les nuances mode. On teint avec addition de 10 % de sel de Glauber et de 2 à 5 % d'acide sulfurique, suivant la richesse de la nuance à obtenir.

La *Benzo-azurine 3R* est une nouvelle matière colorante substantive qui fournit sur coton un bleu rougeâtre et que l'on emploie en bain additionné de sel de Glauber et de soude Solvay. Elle peut être utilisée pour la teinture du coton sous toutes ses formes et se prête spécialement à la production de bleu marine bon marché.

Le *Bleu indigo diazoïque 3R* est un colorant que l'on diazote et que l'on développe avec le développateur A; il fournit une nuance plus rouge que les marques de ce bleu précédemment introduites dans le commerce. Il résiste un peu moins bien à l'action de la lumière que les marques M et BR extra, mais cette résistance est sensiblement améliorée par un traitement au sulfate de cuivre. La résistance au lavage est bonne.

Le bleu en question n'est pas recommandé pour la teinture directe; il convient spécialement pour la teinture du coton sans filé, en fils ou en pièce.

Les *marques 2RL* à *4RL* fournissent des nuances bleu marine à reflet rougeâtre d'une grande solidité au lavage et à la lumière; la marque 4RL est de la nuance la plus rougeâtre. Ces colorants s'appliquent aussi bien à la teinture du coton en fil que du coton non filé et des pièces; ils sont indiqués comme substituts de l'indigo et les teintures qu'ils fournissent résistent sensiblement mieux au frottement, à la lumière et au lavage que les teintures à l'indigo.

Le *Noir diazoïque solide B des Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer und C°* fournit en teinture directe dans les tons foncés une nuance à reflet rouge rappelant le bleu foncé des teintures à l'indigo: développé avec le β-naphtolate de soude il donne un bleu marine et avec le développateur H un noir foncé nourri. En combinant les deux développateurs, on obtient toute une série de nuances noires allant du noir bleu au noir foncé et présentant un fleuri qui les fait compter au nombre des plus beaux noirs. La solidité au lavage est très bonne; les nuances développées traitées au sulfate de cuivre sont encore plus solides à la lumière et au lavage. Le nouveau colorant en question peut trouver son emploi dans la teinture du coton sous tous les états de préparation.

Les *Noirs de Naphtylamine 4B et 4BK* de la même maison sont destinés à la teinture des étoffes pour confections. La nuance de la marque 4B s'approche énormément de celle du noir de

campêche ; les teintures obtenues avec ce produit résistent bien au frottement, à la transpiration, ainsi qu'à la carbonisation, elles résistent très bien à l'action de la lumière. Ce noir égalise bien et pénètre très bien les tissus. On peut l'employer en dehors de la laine sur les tissus mélangés laine et soie, car il se fixe d'une manière égale sur les deux fibres. La marque *4BK* fournit une nuance un peu plus foncée et compte parmi les colorants très bon marché. Elle résiste mieux au décatissage que la marque 4B et se prête bien à la teinture des tissus de laine avec effets de coton, elle se prête en revanche moins bien à la teinture des tissus laine et soie que la marque B.

On teint les deux produits en bain additionné de sel de Glauber et d'acide acétique, puis de préparation à l'émétique et d'acide sulfurique pour épuiser le bain. Lorsqu'on supprime l'acide acétique on obtient une nuance moins fleurie.

Les *Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer und C°* ont réuni dans un carnet qu'ils présentent à leur clientèle une série d'échantillons de toutes nuances teints avec leurs colorants basiques sur filés de coton, avec les indications nécessaires pour les reproduire.

Un autre carnet nous montre une série de nuances obtenues sur laine avec les colorants acides ainsi qu'avec les couleurs de sulfone et de benzidine préparées par cette maison. Nous signalerons encore les carnets concernant le *Violet à l'acide* et le *Vert solide* et *Vert à l'acide* pour laine.

Nom du produit	Fabricant	Aspect	Solution aqueuse	Solution aqueuse additionnée d'acide chlorhydrique	de lessive de soude	de carbonate de soude	Solution dans l'acide sulfurique concentré
Bleu Xylène VS	Chemische Fabrik vormals Sandoz	Poudre violet pâle	Bleu	Jaune	Pas de changement	Pas de changement	Jaune
BS	»	»	»	»	»	»	Jaune-brun
Noir Sulfone F	»	Poudre noire	Brun rouge à reflet verdâtre	Pas de changement	Rougit	Pas de changement	Violet
FB	»	»	»	»	»	»	»
Rhodamine SG	Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer und C°	Poudre rose	Rouge fluorescent	Violet sans fluorescence, puis précipite	Jaune, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Orange
Benzo violet RL extra	»	Poudre noire	Violet rougeâtre	Bleu, puis précipite	Bleuit	Bleuit, puis précipite	Bleu vert
Bleu Rhoduline GG extra	»	»	Violet	Bleuit	Bleuit légèrement	Pas de changement	Verdâtre
Bleu Méthylène nouveau F	»	»	Bleu	Pas de changement	Rougit, puis précipite	Pas de changement	Vert jaune
Alizarine astrol B	»	Poudre bleue	Bleu verdâtre	Violet, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Bleu et rouge
Noir Naphtylamine 4 B	»	Poudre noire	Violet bleu	Rougit	Bleuit	Pas de changement	Bleu verdâtre
4 BK	»	»	Violet	»	»	»	Bleu verdâtre et violet
Jaune solide pour papier M et MMC	Manufacture Lyonnaise de matières colorantes	Poudre brun rouge	Jaune brun	Brunit fortement	Brunit légèrement	Brunit légèrement	Rouge violacé
Bleu Anthracène au chrome R	»	»	Poudre brunâtre	Jaune, puis se décolore	Jaunit	Violet	Violet rouge
B	»	»	Rouge violacé	»	»	Bleuit légèrement	»

A PROPOS DES RECHERCHES SUR L'ÉLECTROCHIMIE DE M. BERTHELOT

Par **M. Danneel** (1)

Nouvelles études sur une loi relative aux forces électromotrices développées par les actions réciproques des dissolutions salines (2). — Nous avons déjà parlé l'an dernier dans ce journal (3) des mesures de Berthelot, mesures avec lesquelles il a trouvé *une nouvelle loi*, disant que lorsqu'on plonge des électrodes de platine dans un acide, un sel et un alcali la somme des forces électromotrices : acide/sel+alcali/sel : est égale à la force électromotrice du système acide/alcali. Nous avons montré à ce sujet que Berthelot avait trouvé là quelque chose connu de tout le monde, aussi bien expérimentalement que théoriquement, en partant d'expériences tout à fait insuffisantes. Il opérait avec des électrodes de platine qui étaient incomplètement définies puisqu'il ne les avait pas lavées avec un gaz. L'auteur continue ses mesures sans but en employant au lieu de platine d'autres métaux. Il se sert de six vases renfermant différentes solutions, plonge dans les vases extrêmes des électrodes de métal et arrive aux valeurs suivantes. Le groupement :

$$Cu/ZnSO^4 — Na^2SO^4 — H^2SO^4 — NaOH — Na^2SO^4 — ZnSO^4/Cu$$

a donné 0,005 volt.

Le platine au lieu du cuivre fournit 0,01 volt.

Avec $CuSO^4$ au lieu de $ZnSO^4$ et du platine au lieu de cuivre on arrive à 0,015 volt :

$$Zn/ZnSO^4 — Na^2SO^4 — H^2SO^4 — NaOH — Na^2SO^4 — CuSO^4/Cu$$

correspond 1,11 volt.

D'autres mesures furent faites avec des éléments dans lesquels on se servit de différents métaux comme électrodes et de H^2SO^4, Na^2SO^4 et NaOH comme électrolytes. En appelant les différences de potentiel

$$— Me/H^2SO^4 — Na^2SO^4/Me \qquad E_1$$
$$Me/Na^2SO^4 — NaOH/Me \qquad E_2$$
$$Me/H^2SO^4 — NaOH/Me + \qquad E_3$$

La « nouvelle loi Berthelot » donne

$$E_1 + E_2 = E_3.$$

Il a trouvé :

Matières formant les électrodes	E_3	E_1	E_2
Hg	+ 0,38	+ 0,04	+ 0,33
Cu	+ 0,16	— 0,02	+ 0,19
ZnHg	+ 0,24	— 0,10	+ 0,34
Pb	+ 0,14	— 0,03	+ 0,17
Ag	+ 0,06	— 0,05	+ 0,10
Al	+ 1,14	+ 0,18	+ 0,96
Fe	— 0,295	— 0,12	— 0,185

de même avec le cadmium, le nickel, le palladium, l'étain l'auteur trouve que dans tous les cas la loi est confirmée. On voit de suite que les opérations de mesure ont été conduites avec une grande habileté particulièrement dans le cas où l'on plonge de l'aluminium dans l'acide sulfurique.

L'auteur termine ainsi ses considérations théoriques. « Toutefois de semblables réactions entre les forces électro-motrices et les chaleurs des réactions accomplies dans la pile sont applicables seulement au cas où ces réactions sont la source principale de l'énergie électrique. Elles cessent d'être observées pour les piles d'un autre ordre, telles que celles où un sel est opposé soit à l'acide soit à la base, qui ont concouru à le former ».

C'est un détail digne de remarque que le siège de la force électromotrice se trouve dans le vase poreux séparant les liquides et non aux électrodes où on la mesure, en opposition avec les piles ordinaires où le siège des réactions chimiques et de la force électromotrice est là même. En partant de là l'auteur fait une différence entre les différences de potentiel qui peuvent vraiment donner de l'énergie et celles qui en sont incapables. Il pense que les différences de potentiel qui se produisent par diffusion, par exemple, ne sont pas aptes à produire un travail extérieur. (Il

(1) *Zeitschrift für Elektrochemie*, 1903, 944.
(2) *C. R.*, **1903**, CXXXVI, 11 mai, 1109-1118.
(3) *Zeits. für Elektroch.*, **1902**, VIII, 649; *Monit. Scient.*, **1903**.

s'en sert pour esquiver le reproche de ne pas avoir obtenu d'électrolyse avec ses éléments, sans prendre en considération leur résistance intérieure).

Sur une nouvelle relation générale entre les forces électromotrices des dissolutions salines (1). — Ici l'auteur généralise sa loi. Quand on met côte à côte deux solutions, par exemple du sulfate de cuivre et du sulfate de zinc, et que l'on y plonge des électrodes il se produit une force électromotrice qui est la somme de la force électromotrice de $CuSO^4$ en présence du mélange $CuSO^4 + ZnSO^4$ plus celle du mélange en présence de $ZnSO^4$. Ou bien en plaçant une solution (1) ayant une concentration de 1 molécule par litre en contact avec une solution (2) semblable mais ne contenant que 0,1 molécule par litre on a comme force électromotrice la somme des forces électromotrices de la solution (1) avec le mélange de (1) et (2) plus la force électromotrice correspondant à ce mélange en présence de la solution (2). Il divise ses expériences en six familles :

1° Sels des acides forts, par exemple,

$$ZnSO^4 — ZnSO^4 + CuSO^4 — CuSO^4,$$

la loi est encore vérifiée ici quand on emploie des électrodes de zinc, dans ce cas il y a une électrode de zinc *qui se trouve plongée dans du sulfate de cuivre* ;

2° Sels des acides faibles comme, borate de sodium et acide chlorhydrique ;

3° Acides et sels neutres ; 4° Bases et sels neutres ; 5° Sels doubles ; 6° Couples à oxydation.

Partout l'auteur trouve la loi vérifiée, et dans chaque famille avec un nombre très grand d'exemples. — Nulle part l'auteur ne donne d'explication sur la manière dont il croit que les choses se passent à la cathode. — Les travaux ultérieurs de Berthelot sont tous sur le même thème ; ils ne nous parlent pas d'autre chose que de l'additivité si connue des forces électromotrices.

Piles a deux liquides ; force électromotrice ; condensations ; transformations d'énergie aux électrodes (2). — L'auteur a en vue maintenant d'arriver à mesurer les forces électromotrices des piles à deux liquides qui sont capables de donner un courant avec lequel on peut produire une électrolyse. Il semble donc qu'il veut définitivement soutenir une nouvelle division des piles ; celles qui sont capables de produire un travail extérieur et celles qui en sont dépourvues. L'auteur établit séparément plus loin que les forces électromotrices mesurées sont équivalentes aux quantitées de chaleur dégagées et que là où des différences se rencontrent celles-ci sont imputables aux transformations d'énergie « produites par le passage du courant à travers les électrodes ». Sur cette nouvelle hypothèse de secours l'auteur va un peu plus loin s'engager plus à fond. Pour expliquer le manque de constance de ses éléments il prend la responsabilité de ce qui suit. Quand on met en contact les liquides, il se produit de l'électricité ; les deux électricités + et — doivent d'abord charger les deux moitiés du couple (par exemple platine/soude — acide sulfurique/platine), que l'auteur considère comme les plateaux d'un condensateur, ce qui ne se produit pas très vite ; aussi doit-on attendre et n'obtient-on pas au début de nombres constants ! Plus loin l'élément se transforme au cours de la mesure par suite des réactions chimiques et enfin il se produit des pertes d'électricité par suite de l'humidité de l'air sur les parois des vases. En outre des phénomènes de polarisation peuvent se manifester aux électrodes, par suite de la déperdition de l'électricité par les parois des vases et par l'atmosphère « il tend à se produire une certaine opposition électrique entre les deux liquides et entre les deux électrodes en particulier ». On voit quelles confusions d'idées règnent là ; il est par suite absolument inutile de suivre plus longuement ces considérations *théoriques*. Encore un seul mot cependant à propos de la « transformation de l'énergie par les électrodes ». Les différences de force électromotrice que l'auteur a obtenues dans les mesures faites en employant des électrodes inattaquables et des électrodes attaquables, le ramènent à dire que « les quantités d'énergie chimique ou calorifique transformée en énergie électrique par les électrodes et inversement ne sont pas nécessairement équivalentes » mais que la nature des électrodes joue ici un rôle, dans ce cas peut-être intervient une autre modification. Plus loin l'auteur a trouvé que la pile NaOH — $HAzO^3$ donnait à 15° 0,55 volt, à 54° 0,78 volt, quoique la chaleur dégagée n'ait pas varié, et qu'elle corresponde à une force électromotrice de 0,55 volt, (d'après 13,5 calories). Ce phénomène serait comparable aux variations qui résultent de l'équation de Helmholtz, mais celles-ci n'ont de valeur que pour les piles dans lesquelles les électrodes subissent une transformation, tandis que dans les expériences de l'auteur le siège de la force électromotrice serait dans la cloison, les électrodes ne jouant que le rôle d'agents de transmission.

Recherches sur les piles a un liquide et a deux liquides. Vérifications (3). — Ici l'auteur nous fait part d'une découverte étonnante ; quand on effectue des mesures avec des piles du type :

Cu	Sel ou Acide	Zn	(1)
Pt	» »	Cu	(2)
Pt	» »	Zn	(3)

(1) *C. R.*, **1903**, CXXXVI, 8 juin 1357-1373. — (2) *C. R.*, 22 juin **1903**, CXXXVI, 1497-1505.
(3) *C. R.*, 29 juin **1903**, CXXXVI, 1601-1608.

La force électromotrice du couple (3) est égale à la somme des forces électromotrices de (1) et (2). Ainsi, par exemple, il a trouvé, lorsqu'il prenait Na^2SO^4 comme électrolyte les forces électromotrices 1,03, 0,18 et 1,20. Que l'élément platine–zinc soit plus puissant que celui cuivre-zinc cela dépendrait de ce que la chaleur d'oxydation du platine est plus faible ! !

D'autres mesures ont trait aux piles avec deux électrolytes A et B et trois métaux, telles que

Pt/A — B/Cu   Pt/A — B/Zn   Cu/A — B/Zn
Pt/B — A/Cu   Pt/B — A/Zn   Cu/B — A/Zn,

Cette fois l'auteur n'arrive pas à établir une « nouvelle loi Berthelot » tirée de ses mesures.

Relations entre des piles a plusieurs liquides (1). — Maintenant l'auteur vérifie une nouvelle relation. Si l'on appelle les forces électromotrices des piles :

$M_1/A - B/M_2$ αAB
$M_1/B - A/M_2$ αBA
$M_1/A/M_2$ αA
$M_1/B/M_2$ αB

on a

$$\alpha AB + \alpha BA = \alpha A + \alpha B.$$

Une semblable équation se vérifie quand on introduit encore un plus grand nombre de liquides. La première équation est vérifiée par une série d'exemples mais il y a des écarts pour ces mesures de la grandeur des erreurs d'expérience qui peuvent dans ce cas atteindre jusqu'à 0,13 volt.

Remarques concernant les relations entre les piles constituées par les mêmes liquides, compris entre deux électrodes différentes ou identiques (2). — L'auteur reconnaît ici que tous les éléments constitués avec deux métaux cuivre-zinc, mais renfermant des solutions différentes, ont la même force électro-motrice. Cela pourrait être exact quand les liqueurs ne contiennent ni ions de cuivre ni ions de zinc, malheureusement l'expérimentateur trouve aussi la même force électromotrice quand il place du sulfate de zinc entre les deux électrodes. Faisons remarquer que là des valeurs comme 0,94 et 1,08 sont tenues pour identiques. L'auteur explique cela en nous disant que les forces électromotrices dépendent des potentiels entre le métal et l'air ; comme preuve il a utilisé le calcul original que voici :

Les chaleurs d'oxydations suivantes :

Zn + O = 83,5 cal.   Cu + O = 37,5 cal.   Pt + O = environ 18 calories,

nous donnent comme différences de potentiel calculées

ZnCu = 1,0 v.   ZnPt = 1,4 v.   CuPt = 0,4 v.

les valeurs trouvées sont :

ZnCu : 0,94-1,19 ;   ZnPt : 1,2-1,66 ;   CuPt : 0,3-0,59.

La concordance, en montrant de la bonne volonté, est suffisante. On doit en accepter que le siège de la force électromotrice est au contact des métaux avec l'air et, suivant l'expression de l'auteur, *le rôle des contacts entre liquides et métaux étant subordonné ! !*

Piles a plusieurs liquides différents avec électrodes métalliques identiques (3). — L'on a mesuré maintenant des éléments à électrodes identiques mais contenant des solutions différentes. Nous mettrons en évidence la valeur de la première mesure :

$$Zn/ZnSO^4 — Na^2SO^4/Zn = 0,00 \text{ v.}$$

pour mieux connaître cette série de recherches. La force électromotrice de ces piles est essentiellement différente, en effet elle ne vérifie pas la théorie de l'auteur. D'après les expériences précédentes la force électromotrice dépendant des chaleurs d'oxydations *les forces électromotrices doivent être nulles dans les cas où le même métal forme les électrodes.* En prenant des bases et des acides l'auteur trouve que la « loi des contacts », *sa dernière loi,* est satisfaite par intermittence principalement dans le cas

Zn/H^2SO^4 — NaOH/Zn   0,20
Cu/H^2SO^4 — NaOH/Cu   0,13
Pt/H^2SO^4 — NaOH/Pt   0,55

et cela concorde (avec par places des écarts de 40 °/0) si entre l'acide et l'alcali on intercale d'autres liquides. Mais ces mesures mettent en défaut l'*autre loi,* alors que par l'emploi d'électrodes identiques la force électromotrice doit être nulle. Maintenant il découle de cela que l'acide ou l'alcali ou bien tous deux agissent sur les électrodes, mais l'auteur nous explique avec circonspection qu' « il ne veut pas entrer ici dans la discussion des hypothèses que l'on pourrait

(1) *C. R.*, 3 août **1903**, CXXXVII, 285-290.
(2) *C. R.*, 3 août **1903**, CXXXVII, 291-292. — (3) *C. R.*, 24 août **1903**, CXXXVII, 421-430.

faire à cet égard ». L'auteur nous entretient encore une fois d'une manière générale de ses lois qu'il a vérifiées si brillamment par l'expérience. En résumé ces travaux consistent en une vérification expérimentale (faite avec des moyens insuffisants) d'une théorie (l'additivité des potentiels) que chacun doit connaître quand il s'est occupé d'électrochimie même superficiellement et que d'autres expérimentateurs ont vérifié nombre de fois dans des séries d'expériences indépendantes. Ultérieurement nous assistons à l'exhibition d'hypothèses de circonstances tout à fait « MONSTRUEUSES » où des mesures inexactes ne trouvent aucune coïncidence avec la théorie. Les travaux électrochimiques d'un vieillard ont manqué leur but, sans profit pour un homme qui, encore aujourd'hui, aurait pû exercer son influence sur la chimie française.

DOSAGE DU PERCHLORATE DE SODIUM DANS UN NITRATE DE SODIUM COMMERCIAL

Par **M. H. Lemaître**

Il est de tradition, en matière commerciale, de vendre le nitrate de sodium pour produits chimiques à tant pour cent de nitrate de sodium, déterminé par différence, et à une teneur maximum de 0.37 ou 0,57 de chlore suivant les traités.

Par l'analyse « Commerciale » sont dosés :

L'humidité, le résidu insoluble, le sulfate et le chlorure de sodium.

Il n'est pas fait mention du perchlorate non plus que de l'iodate de sodium, quoique, depuis 7 ou 8 ans, le *Moniteur Scientifique* ait appelé l'attention des chimistes et industriels sur la teneur jamais négligeable et parfois élevée en perchlorate, (rarement en iodate) que contiennent les salpêtres du Chili.

Cependant, en outre que la présence de ces corps rend inexacte l'analyse commerciale telle qu'elle est encore admise, le perchlorate et l'iodate sont, à équivalents égaux, aussi nuisibles que le chlorure de sodium pour les principaux emplois industriels des nitrates du Chili.

On sait que le chlore est un important facteur de destruction des chambres de plomb et que d'autre part les fabriques d'explosifs grands consommateurs de nitrates demandent des acides nitriques de faible teneur en chlore.

Il serait donc rationnel d'évaluer en chlore les chlorure, perchlorate et iodate d'un salpêtre et aussi, si l'on veut continuer à établir le pourcentage de nitrate pur, par différence, de tenir compte de la présence du perchlorate et de l'iodate.

Le *Moniteur Scientifique*, qui est certainement la revue de chimie la plus lue en France par les industriels, pourrait, par son autorité autant que par sa publicité contribuer à établir cette réforme judicieuse.

En attendant nous avons pensé à donner ce nouveau dosage du perchlorate.

Ce dosage est basé sur la réaction :

$$ClO^4Na + (SO^3Na^2)^4 = (SO^4Na^2)^4 + NaCl.$$

Pour un nitrate contenant moins de 4 % de perchlorate les proportions sont :

Salpêtre du Chili	5 grammes
Sulfite de sodium pur et sec	3 »

Le sulfite et le nitrate sont mélangés à l'état sec et pulvérulent et introduits dans un creuset en platine. On chauffe avec précaution jusqu'à fusion tranquille. On laisse refroidir, on reprend par l'eau.

On porte la solution à l'ébullition et on y verse 200 centimètres cubes d'une solution bouillante de nitrate de baryum à 4 %. On laisse reposer le précipité ; on filtre.

La solution additionnée de 8,2 c. c. environ de soude normale puis de 1,2 gr. de persulfate de sodium est portée à l'ébullition, puis filtrée.

Le liquide clair, réuni aux eaux de lavages est légèrement basique. On le neutralise exactement à l'aide d'une solution faible d'acide acétique (indicateur : phtaléine du phénol).

On dose par le nitrate d'argent $\left(\frac{N}{10}\right)$ (indicateur : chromate de potasse)

Le pourcentage de chlore peut aussi être déterminé par pesée du chlorure d'argent précipité par le nitrate d'argent $\left(\frac{N}{10}\right)$.

Les chlorates et iodates sont également réduits à l'état de chlorures et d'iodures par le sulfite de sodium :

$$ClO^3Na + 3\ SO^3Na^2 = 3\ SO^4Na^2 + NaCl$$
$$IO^3Na + 3\ SO^3Na^2 = 3\ SO^4Na^2 + NaI$$

Le traitement par le sulfite de sodium aura donc pour résultat de ramener à l'état dechlorure et d'iodure le perchlorate et l'iodate de sodium contenus dans le salpêtre du Chili.

L'iodate peut-être dosé par la méthode colorimétrique indiqué par M. R. Auzenat (1).

Le chlorure, l'iodate de sodium seront dosés directement sur le nitrate de soude, à l'aide d'un excès de solution de nitrate d'argent $\left(\frac{N}{10}\right)$.

Le calcul permettra ensuite de déterminer le pourcentage de perchlorate.

Nota. — Les nitrates employés pour la fabrication de l'acide nitrique contiennent généralement moins de 2 % de perchlorate et iodate ; toutefois si l'essai donnait plus de 4 % on devrait le recommencer sur 5 grammes de nitrate en doublant les proportions indiquées de réactifs.

5 grammes de nitrate 4 % = 200 milligrammes de ClO^4Na pour lesquels on devrait théoriquement employer 823 milligrammes de SO^3Na^2 100/100. On emploie 3 grammes de SO^3Na^2.

3 grammes de sulfite de sodium ou leur équivalent en SO^4Na^2 sont précipités par 6,214 gr. de AzO^3Ba. On emploie 200 centimètres cubes à 4 % soient 8 grammes, 8 grammes — 6,214 = 1,786 gr. de AzO^3Ba correspond à 0,814 de SO^4Na. On emploie 1,2 gr. de persulfate de sodium (à 71 % = 851 milligrammes) neutralisés par 8,2 c. c. de NaOH (N).

$$\underbrace{SO^3Na^2}_{126} + \underbrace{SO^4Na}_{238} + H^2O = (SO^4Na^2)^2 + \underbrace{SO^4H^2}_{98} \quad \underbrace{2\,NaOH}_{80}$$

SUR LE DOSAGE IODOMÉTRIQUE DU FER A L'ÉTAT FERRIQUE

Par MM. **Rodolfo Namias** et **Luigi Carcano.**

Le dosage du fer par voie volumétrique est fait presque toujours dans des solutions qui contiennent le fer à l'état ferrique. Avec la méthode habituelle au permanganate, il est nécessaire d'avoir en présence seulement de l'acide sulfurique, parce que l'acide chlorhydrique a dans toutes les conditions, une action sur le permanganate qu'on ne peut pas négliger : il est difficile de saisir la fin de la réaction parce que la couleur qu'on obtient après avoir oxydé tout le sel ferreux, disparaît rapidement. Afin de ne pas faire la longue opération pour éliminer l'acide chlorhydrique on peut se servir de la méthode de Penny, dans laquelle on emploie une solution titrée de bichromate en procédant à la touche au moyen d'une solution de ferricyanure de potassium, pour saisir l'instant dans lequel cesse de se former la coloration bleue du ferricyanure ferreux Beaucoup plus convenable est la méthode indiquée par Namias (1) en 1891, que nous croyons utile de mentionner ici parce qu'elle est peu connue, malgré qu'elle soit exacte.

Cette méthode est fondée sur le dosage du sel ferreux en solution neutre (contenant de l'oxyde de zinc pur en suspension) par le permanganate de potassium. Dans cette condition, la réaction n'a pas lieu comme dans les solutions acides entre 10 atomes de fer à l'état de sel ferreux et 2 molécules de permanganate parce que dans ce cas la réduction du permanganate s'arrête après la formation du MnO^2. Cette méthode repose sur cette réaction (simplifiée)

$$6\,FeO + 2\,KMnO^4 = 3\,Fe^2O^3 + 2\,MnO^2 + K^2O.$$

Comme l'on comprendra facilement, cette méthode permet de faire abstraction complètement de la nature de l'acide combiné au fer, pourvu qu'il ne s'agisse pas d'un acide organique réducteur. L'opération doit être faite à chaud afin de faire déposer les oxydes et observer quand la liqueur commence à se colorer en rouge. Un des inconvénients les plus remarquables de toutes les méthodes, dans lesquelles le fer est dosé volumétriquement à l'état ferreux, consiste dans la nécessité de réduire le sel ferrique en sel ferreux. Pour cette opération, outre que l'on perd beaucoup de temps on a l'inconvénient que les impuretés contenues dans le zinc, spécialement, les petites quantités de fer, peuvent produire une erreur souvent importante et jamais négligeable comme nous l'avons observé.

Nous n'avons pas trouvé de zinc donné comme très pur qui, après dissolution, ne réduise un peu de permanganate : il est donc nécessaire de calculer avec la plus grande exactitude la quantité de permanganate réduite par le poids du zinc. L'utilité d'une méthode qui permet de doser directement, par voie volumétrique, le fer à l'état ferrique est évidente, spécialement si on doit exécuter des analyses de chaux, de terres scoriées, de minéraux de fer, de produits réfractaires, etc.

On peut bien dire qu'à présent il n'y a aucune méthode qui permette de déterminer volumétriquement avec exactitude le fer à l'état ferrique.

(1) *Moniteur Scientifique* de février 1900.

(2) Prof. Rodolfo Namias. — *Nouvelles déterminations volumétriques par le permanganate de potassium,* 1891.

La méthode fondée sur l'emploi du chlorure stanneux est très incommode et peu sûre à cause de la variation rapide du titre de la solution de chlorure stanneux, même si on la conserve dans des appareils spéciaux (soit entre ceux-ci, celui indiqué par Namias [1]).

La méthode fondée sur la réduction du sel ferrique par l'hyposulfite de sodium en présence d'un sel de cuivre, est aussi inexacte, comme l'a reconnu Frésénius et demande beaucoup de précautions.

La seule méthode qui est en pratique très simple et rapide et semblerait exacte est celle fondée sur la réaction suivante :

(1) $$Fe^2Cl^6 + 2\,KI = 2\,FeCl^2 + 2\,KCl + I^2.$$

Cette méthode, étudiée par Mohr et Braun, est considérée par Frésénius comme pratiquement exacte. Nous avons suivi exactement les indications de Frésénius et nous avons aussi essayé de les modifier un peu en ce qui concerne le temps, la dilution du liquide, l'acidité, mais dans aucun cas nous n'avons obtenu des résultats exacts ou même rapprochés. Ceci, on peut l'observer dans les résultats de nos expériences que nous avons réunis à la fin.

Nous nous sommes convaincus que la raison principale de l'inexactitude de la méthode doit être attribuée à la grande facilité avec laquelle a lieu la réaction inverse, c'est-à-dire

(2) $$2\,FeCl^2 + 2\,HCl + I^2 = Fe^2Cl^6 + 2\,HI.$$

Il est donc évident, que si on peut éliminer une grande partie de l'iode mis en liberté, la réaction pourra se produire quantitativement. Nous avons essayé d'abord l'élimination de la plus grande partie de l'iode en chauffant le liquide à l'ébullition dans un courant d'acide carbonique en recueillant l'iode dans une solution d'iodure de potassium et en dosant l'iode resté et celui transporté. Le résultat s'approcha de la réalité, mais il était encore trop bas.

Alors nous avons essayé d'enlever la plus grande partie de l'iode avec une petite quantité de chloroforme ajouté au liquide, et ceci a été la voie qui nous a donné les meilleurs résultats. Ces résultats sont très exacts et tels qu'aucune autre méthode pour la détermination volumétrique du fer ne pourrait en donner de meilleurs. Voici brièvement notre manière d'opérer.

La solution contenant le sel de fer oxydé par l'acide nitrique est évaporée à sec avec un excès d'acide chlorhydrique : on dissout le résidu dans la plus petite quantité d'acide chlorhydrique. On étend le liquide avec de l'eau jusqu'à avoir 1 à 2 % de fer. On neutralise presque complètement la solution avec du carbonate de soude, on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré afin d'avoir 5 à 10 % d'acide chlorhydrique et on ajoute 5 à 10 centimètres cubes de chloroforme pur. On laisse reposer plusieurs heures (mieux 12 heures) en agitant quelquefois le matras fermé. On dose l'iode mis en liberté avec une solution titrée d'hyposulfite de sodium en présence d'empois d'amidon.

Il est nécessaire de faire un essai à part en présence de la même quantité de chloroforme et d'iodure de potassium, dissous dans une petite quantité d'eau et additionné de la même quantité d'acide chlorhydrique qu'on emploie dans les analyses. De cette manière, on trouve toujours qu'une petite quantité d'iode est mise en liberté dans ces conditions ; cet iode doit naturellement être soustrait de l'iode total. On peut faire cet essai une seule fois si on emploie toujours les mêmes produits. Nous avons essayé d'appliquer une méthode analogue pour le dosage du cuivre à l'état du chlorure cuivrique, et nous avons eu des résultats satisfaisants. Nous allons faire d'autres essais pour établir les conditions les meilleures pour appliquer les méthodes dans ce cas.

Solution de chlorure ferrique contenant 1 % de fer un peu acide

10 centimètres cubes avec 24 grammes d'iodure de potassium : Repos 12 heures à froid	81,00 Fe %
Chauffé avec une boule fixée au matras et contenant une solution d'iodure de potassium et titrée aussitôt	75,00 »
Repos 2 heures	74,00 »
Avec addition d'acétate de sodium à froid	69,06 »
Distillation de la plus grande partie de l'iode dans un courant de gaz carbonique	93,08 »
Acidifiée avec une goutte d'acide chlorhydrique concentré, traité avec du chloroforme, repos de 12 heures à froid	98,52 »
Avec 1 centimètre cube d'acide chlorhydrique, repos 12 heures	99,6 »
Répété dans les mêmes conditions	99,6 »
Répété sans repos	90,0 »
Ajouté 1/2 centimètre cube d'acide chlorhydrique, repos 19 heures	99,30 »

Le fer qu'on a employé pour ce dosage était du fil de fer pour piano qui pouvait contenir 0,3 à 0,4 % d'impuretés (C et Mn).

(1) *Gazzetta chimica italiana*, 1901, n° 5.

MÉTALLURGIE

La grosse métallurgie à l'Exposition de 1900 (1).

Par **M. Arthur Lodin.**

Ingénieur en chef au corps des mines.

(*Suite*) (2)

Métallurgie du nickel.

La production du nickel a considérablement augmenté au cours de ces dernières années.

En 1889, elle était de 850 tonnes seulement; elle a atteint, en 1899, le chiffre de 7 500 tonnes. Son développement considérable doit être attribué principalement à l'emploi du nickel dans la sidérurgie.

Il n'existe, en réalité, dans le monde entier, que deux centres importants d'exploitation des minerais de nickel ; ce sont la Nouvelle-Calédonie, qui fournit des minerais oxydés, tenant en moyenne de 7 à 8 % de nickel à l'état sec, et le district de Sudbury (Canada) où l'on exploite de puissants amas de pyrrhotite nickélifère mélangée de chalkopyrite. La production de ces deux centres est à peu près équivalente.

Les divers essais entrepris en vue de traiter sur place les minerais néo-calédoniens n'ont eu aucun succès jusqu'ici ; le traitement de ces minerais continue à s'effectuer en Europe, principalement dans les usines de la Société le Nickel. Cette importante société s'était bornée à exposer, dans le pavillon de la Nouvelle-Calédonie, quelques échantillons de minerais et de nickel métallique ; elle se trouvait d'ailleurs hors concours.

Nous nous bornerons à rappeler que le procédé suivi dans ses usines consiste à fondre les minerais au four à cuve avec des matières sulfurées, de manière à obtenir une matte que l'on concentre, soit au réverbère, soit au convertisseur, jusqu'à obtention de sulfure de nickel sensiblement pur.

Le produit est broyé très finement et grillé jusqu'à élimination complète du soufre, puis réduit en vases clos, à une température suffisante pour provoquer l'agglomération du nickel.

Les disques ou grenailles ainsi obtenus servent de matière première pour la fabrication des alliages.

La production canadienne était, à l'opposé de celle de la Nouvelle-Calédonie, bien représentée à l'exposition. Mais, des deux sociétés exploitantes de minerai qui y figuraient, l'une, The Lake Superior Power Company, à Sault-Sainte-Marie (Ontario-Canada), s'était bornée à présenter des échantillons de minerai, provenant probablement de la Gertrude Mine, et de ferro-nickel, sans aucune indication explicative.

L'exposition de la Canadian Copper Company, associée à l'Orford Copper Company, présentait au contraire une série fort intéressante d'échantillons et d'analyses, mettant en évidence les conditions dans lesquelles s'effectue, dans les usines de ces deux sociétés, l'ensemble du traitement des minerais mixtes de cuivre et de nickel, provenant du district de Sudbury (Canada).

Ces minerais forment de puissants amas encaissés dans des roches amphiboliques ; ce sont des mélanges de pyrrhotite nickélifère et de chalkopyrite, dont les analyses suivantes indiquent les variations de composition :

	Minerai riche en nickel %	Minerai mixte %	Minerai riche en cuivre %
Cuivre	0,40	4,31	13,63
Nickel	8,40	5,51	2,04
Cobalt	0,20	0,10	0,06
Fer	44,20	39,20	34,47
Alumine	2,20	4,82	2,63
Chaux	1,10	2,60	4,84
Magnésie	0,80	2,05	2,61
Soufre	31,52	26,28	26,72
Silice	11,06	14,44	13,06
Totaux	99,88	99,31	100,06

Certains de ces minerais contiennent du platine et du palladium, notamment ceux de Vermillion, tenant en moyenne 17,80 % de cuivre, 15,70 % de nickel et 0,30 % de cobalt, avec 90 grammes d'argent, 80 grammes de platine et 110 grammes de palladium par tonne. Cette catégorie spéciale de minerais renferme parfois jusqu'à 240 grammes de platine et 320 grammes de palladium par tonne. Le

(1) La publication du rapport (groupe XI, classe 64) de M. Arthur Lodin dans ses parties principales, vient compléter l'étude de nos collaborateurs sur l'Exposition de 1900.

(2) Voir *Moniteur Scientifique*, janvier 1904, p. 41.

platine s'y trouve à l'état d'arséniure (sperrylite) ; on ne sait pas exactement sous quelle forme le palladium s'y rencontre.

Les minerais sont grillés en tas, sur des aires munies de voies sur estacades servant à amener le minerai cru et de voies au niveau du sol pour assurer l'enlèvement du minerai grillé. C'est à Sudbury qu'a été imaginé le système, dit *grillage en V*, consistant à utiliser l'espace entre deux tas en cours de grillage pour en monter un troisième que l'on met immédiatement en feu. La composition moyenne du minerai grillé est la suivante :

Cuivre	3,50 %	Magnésie	2,50 %
Nickel	3,65 »	Soufre	7,75 »
Cobalt	0,10 »	Silice	24,50 »
Fer	36,25 »	Oxygène, eau, etc	11,15 »
Alumine	7,45 »	Total	100,00 %
Chaux	3,15 »		

Ce minerai grillé est fondu dans des water-jackets et donne une matte et une scorie ayant normalement les compositions suivantes :

	Matte		Matte
Cuivre	19,70 %	Argent	0,0014 %
Nickel	19,65 »	Platine	0,0014 »
Cobalt	0,30 »	Palladium	0,0010 »
Fer	36,28 »	Total	99,8038 %
Soufre	23,76 »		
Silice	0,11 »		

	Scorie		Scorie
Cuivre	0,36 %	Magnésie	2,91 %
Nickel	0,35 »	Soufre	1,31 »
Cobalt	0,08 »	Silice	28,10 »
Protoxyde de fer	54,24 »	Total	98,89 %
Alumine	8,42 »		
Chaux	3,12 »		

La scorie est grenaillée dans un courant d'eau et rejetée.

La matte est concentrée au convertisseur jusqu'à élimination presque complète du fer ; le produit de la concentration est une matte riche contenant :

Cuivre	49,72 %	Soufre	19,03 %
Nickel	30,90 »	Silice	0,05 »
Cobalt	0,16 »	Total	99,95 %
Fer	0,23 »		

Cette première partie du traitement métallurgique se pratique sur place, dans les usines de la Canadian Copper Company ; la deuxième, comportant la séparation du cuivre et du nickel, est effectuée jusqu'ici aux Etats-Unis, dans les usines de l'Orford Copper Company.

La séparation des deux métaux est fondée sur le principe suivant : lorsqu'on fond un mélange de sulfure de cuivre et de nickel avec du sulfure de sodium et qu'on laisse reposer la masse fondue, le sulfure de nickel se sépare en vertu de sa densité supérieure, en entraînant un peu de sulfure de sodium et de cuivre. La partie supérieure de la masse solidifiée après repos prolongé est constituée par une matte complexe, contenant la plus grande partie des sulfures de sodium et de cuivre avec un peu de sulfure de nickel.

En pratique, on passe la matte mixte, provenant du traitement au convertisseur, au four à cuve avec une proportion de sulfate de sodium représentant environ la moitié de son poids ; la réduction du sulfate par le carbone donne du sulfure de sodium. Les matières fondues sortant du four sont coulées dans des récipients coniques en fonte où elles se solidifient lentement. On démoule les pains de matte et on sépare les deux parties, supérieure et inférieure. La première, riche en cuivre, forme à peu près les deux tiers du poids total ; la deuxième, composée surtout de sulfure de nickel, représente le tiers restant. La composition de ces deux parties est indiquée par les analyses suivantes :

	Sulfure de nickel impur	Matte cuprifère (*Copper tops*)
Sous-sulfure de nickel (Ni^2S)	87,0 %	4,0 %
Sous-sulfure de cuivre (Cu^2S)	0,5 »	75,0 »
Sulfure de sodium	7,0 »	20,0 »
Sulfures de fer et d'arsenic, scories entraînées, etc.	4,5 »	1,0 »
Totaux	100,0 %	100,0 %

On concasse les deux produits et on les expose à l'action atmosphérique : puis on leur fait subir une lixiviation. On obtient des dissolutions contenant un mélange complexe de sels de sodium, sulfure, hydrate, carbonate, hyposulfite, etc. ; on les évapore et on renvoie au traitement de la matte le résidu de leur évaporation.

Le résidu solide provenant du lessivage des *copper tops* contient une proportion notable de nickel ; on le repasse au traitement par le sulfure de sodium si l'on veut obtenir une séparation plus complète de ce dernier métal.

Le sulfure de nickel donne, par grillage, un produit coloré en vert foncé, tenant, dit-on, 99 % d'oxyde de nickel et 0,5 % d'oxyde de cuivre. On vend une partie de ce produit et on épure l'autre,

par un grillage suivi probablement d'un autre traitement accessoire qui n'est pas indiqué. On obtient ainsi un produit auquel l'Orford Copper Company attribue la composition suivante :

	%		%
Protoxyde de nickel	98,50	Silice	0,10
Sesquioxyde de cobalt	0,50	Arsenic	0,01
Sesquioxyde de fer	0,15	Soufre	0,01
Oxyde de cuivre	0,07	Total	99,94
Alumine	0,60		

L'oxyde purifié est réduit sous forme de grenailles ou plaquettes. Suivant les conditions dans lesquelles la réduction est opérée, on obtient à volonté soit du nickel contenant du carbone et du silicium, produit relativement fusible que l'on emploie pour la fabrication de moulages et pour la préparation d'anodes à électrolyser, soit du nickel exempt de carbone et de silicium, utilisé pour la fabrication de l'acier au nickel, du maillechort et d'autres alliages. La composition de ces deux produits serait la suivante :

	Nickel carburé %	Nickel non carburé %
Nickel	98,00	99,25
Cobalt	0,35	0,35
Fer	0,10	0,10
Cuivre	0,07	0,07
Soufre	0,01	0,01
Arsenic	0,01	0,01
Carbone	1,00	—
Silicium	0,50	0,05
Oxygène	—	0,15
Total	100,04	99,99

Les conditions d'électrolyse des anodes en nickel carburé sont analogues à celles des anodes en cuivre brut. Les cathodes obtenues sont du nickel sensiblement pur.

L'exposition de l'Orford Copper Company contenait, outre les grenailles et les plaquettes de nickel, un certain nombre de spécimens de nickel travaillé sous forme de barres, de fils et de tubes, avec des indications relatives aux coefficients mécaniques donnés par ces divers produits. Ces coefficients, bien que donnés comme représentant les moyennes d'un certain nombre d'essais, semblent être d'une exactitude contestable. Ils seraient en effet les mêmes, prétend-on, pour le nickel pur et le nickel tenant 0,3 % de carbone, pour des barres de même section obtenues soit par coulée directe dans une lingotière, soit par forgeage d'un lingot avec réduction au quart de sa section initiale Dans ces conditions fort diverses, la résistance à la rupture serait à peu près uniformément de 70 kilogrammes par millimètre carré et l'allongement, mesuré sur 203 millimètres, de 25 %. Le fil de nickel recuit donnerait une résistance de 102 kilogrammes et un allongement de 25 % ; non recuit, une résistance de 112 kilogrammes avec un allongement insignifiant de 0,4 %. Ces résultats anormaux devraient être contrôlés par des expériences plus précises.

Le Jury de la Classe 64 a décerné une médaille d'or à la Canadian Copper Company, ainsi qu'à l'Orford Copper Company.

Alliages à base de cuivre, de nickel, etc.

M. Gaston Auscher, de Nancy, fabrique des alliages métalliques divers, bronzes, alliages antifriction, etc., mais principalement des soudures dont il a étudié la composition avec un soin tout spécial en vue de leur assurer une fusibilité un peu plus grande que celle des métaux à souder, sans s'écarter beaucoup de celle-ci.

Son exposition comprenait des échantillons de soudure pour cuivre, jaune, grise, blanche, en grenailles ou en bandes laminées, divers types de soudures pour maillechort, de soudures à base d'argent, etc.

Les soudures pour maillechort, notamment, présentaient des compositions variables, indiquées ci-dessous :

Désignation	Soudure ordinaire	Soudure pour maillechort tenant de 13,5 à 22 % de nickel		
		I	II	III
Cuivre	36	47	45	38
Zinc	51	42	45	50
Nickel	7	11	10	12
Etain	4	—	—	—
Plomb	2	—	—	—
Totaux	100	100	100	100

M. Auscher a imaginé en outre un flux, composé d'un mélange de borates divers, qui remplace avec avantage le borax dans la soudure parce qu'il ne se boursoufle pas.

Le Jury de la Classe 64 lui a décerné une médaille d'argent.

La Société le Ferro-Nickel, dont nous avons déjà eu l'occasion de mentionner le rôle important, au point de vue de l'étude des alliages fer-nickel, fabrique à Lizy-sur-Ourcq des alliages variés de cuivre et de nickel et les élabore sous des formes variées. soit par moulage, soit par laminage, étirage, etc. Une de ses spécialités est la fabrication des maillechorts ne contenant pas de zinc, fabrication qu'elle a beaucoup contribué à propager et qui représente actuellement, pour son usine de Lizy-sur-Ourcq. une production de 400 à 500 tonnes par an. Le personnel total de l'usine, y compris celui occupé à la faible production de ferro-nickel mentionnée plus haut, est de 150 à 170 ouvriers.

La Société le Ferro-Nickel a fait breveter, en 1885, un alliage-fer-cuivre-nickel (ferro-maillechort) qui ne semble pas avoir trouvé beaucoup d'applications. Elle présentait à l'Exposition un alliage nouveau de cuivre et de chrome, dont elle n'indiquait pas la composition exacte et auquel elle attribuait les coefficients mécaniques ci-dessous, comparés à ceux du cuivre pur :

Désignation	En kilogrammes (par millimètre carré)		Allongement (en centièmes)
	Limite d'élasticité	Résistance à la rupture	
Cuivre chromé	12 à 15	28 à 32	15 à 25
Cuivre pur	6 à 7	22 à 23	36 à 38

Elle fabrique en outre des laitons, des bronzes d'aluminium et des alliages divers d'aluminium. Le Jury de la Classe 64 lui a attribué une médaille d'or.

Elaboration du cuivre et de ses alliages.

Elaboration mécanique. — La section française de la Classe 64 était la seule dans laquelle cette spécialité fût représentée, d'une façon fort remarquable d'ailleurs. Parmi les expositions qui y figuraient, nous devons citer en première ligne celle de la Compagnie française des métaux. Cette société élabore sous les formes les plus diverses, dans cinq usines différentes, le fer, le cuivre, le laiton, le plomb, l'étain, etc.

Ses établissements occupent actuellement 3500 ouvriers et employés ; ils consomment annuellement 98 000 tonnes de combustibles divers et utilisent une puissance motrice totale de 5 700 chevaux dont 700 développés par des chutes d'eau et 5 000 au moyen de la vapeur. Leur surface est d'environ 70 hectares, dont 10 couverts de bâtiments.

Leur production totale est de 42 000 tonnes par an ; elle se répartit, par proportions assez inégales, entre les cinq groupes suivants :

1° Groupe de Givet, formé par les usines de Fromelennes, Flohival, Flohimont et Fliment ;
2° Usine de Saint-Denis, près Paris ;
3° Usine de Déville, près Rouen ;
4° Usine de Sérifontaine, Saint-Victor (Oise) ;
5° Usine de Castelsarrasin (Lot-et-Garonne).

Les usines de Sérifontaine et de Castelsarrasin sont consacrées plus spécialement à l'élaboration du laiton, à laquelle elles adjoignent celle de quelques produits en cuivre rouge, les tubes soudés pour Sérifontaine, les planches laminées pour Castelsarrasin. Cette deuxième usine fait en outre le laminage de l'étain. Déville se limite aux travaux d'emboutissage, soit sur cuivre, soit sur acier. Enfin, le laminage du plomb, sous forme de tuyaux ou de feuilles, se pratique exclusivement à Saint-Denis.

Les deux établissements principaux de la Compagnie sont Givet et Saint-Denis. On y obtient tous les produits commerciaux en cuivre et en laiton, planches et chaudronnerie, barres et fils, tubes soudés et sans soudure, etc.

Si l'usine de Saint-Denis a la spécialité du travail du plomb, le groupe de Givet a celle de la fabrication des tubes sans soudure et des emboutis. qu'il partage avec Déville. Il a en outre celle du traitement des mattes cuivreuses, sur laquelle nous avons donné quelques renseignements à l'occasion de la description de l'usine du Boléo, et celle de l'électrolyse.

Le cuivre obtenu avec les mattes du Boléo donne d'excellents résultats pour la fabrication des plaques tubulaires de locomotive ; pour les tuyaux sans soudure, on le mélange ordinairement en proportions égales avec le *corocoro*.

Les autres usines de la Compagnie qui travaillent le cuivre rouge, Saint-Denis et Castelsarrasin, se bornent à affiner des cuivres bruts au réverbère. L'affinage s'opère, dans la première de ces usines, au moyen d'un appareil chauffé au gaz et muni d'un récupérateur.

Les scories cuprifères sont envoyées à Givet où on les repasse dans un water-jacket.

Les usines de Fromelennes et de Flohimont, faisant partie du groupe de Givet, possèdent des ateliers d'électrolyse, disposés en dérivation et travaillant avec une densité de courant de 180 ampères au mètre carré. Ils produisent annuellement 2 500 tonnes de cuivre électrolytique.

La grosse chaudronnerie de cuivre rouge, alimentée surtout par le laminage de plaques pour foyers de locomotives, donne lieu à une production mensuelle de 150 à 200 tonnes ; elle était représentée par des spécimens très soignés de plaques tubulaires et par des pièces de bouilleurs Tembrinck.

La petite chaudronnerie avait fourni le motif central de l'exposition, une coupole de 3,27 m. de diamètre, pesant 1 300 kilogrammes. Elle était représentée également par d'autres pièces moins importantes et par des *platons*, destinés à être recouverts de feuilles d'or sur deux faces, puis laminés en feuilles très minces pour passementerie.

Dans les produits de tréfilerie, provenant des usines de Saint-Denis et Givet, figurait une spécialité analogue, celle des bâtons destinés à être étirés en fils après avoir été recouverts d'une feuille d'or. Mais les produits principaux de cette catégorie étaient les barres carrées ou rondes, les rubans de 40 à 50 mètres de longueur et surtout les fils, notamment ceux de haute conductibilité. On monte en ce moment une câblerie destinée principalement à fournir des conducteurs flexibles à l'industrie électrique.

La fabrication des tubes a une grande importance dans les usines de la Compagnie des métaux. Celle des tubes soudés se fait à Sérifontaine ; celle des tubes sans soudure à Givet ou à Déville, soit par perçage, soit par emboutissage. La première méthode est employée de préférence pour les diamètres au-dessous de 250 millimètres ; elle donne des produits un peu plus réguliers que l'emboutissage. Ce dernier procédé, appliqué au moyen de presses de 440 tonnes, permet d'obtenir des tubes de 1 mètre de diamètre et de 3,75 m. de long ou de 0,70 m. de diamètre et de 10 mètres de long ; des échantillons de pareilles dimensions figuraient à l'Exposition.

La fabrication des rouleaux d'impression est une variante de celle des tubes sans soudure ; elle en diffère seulement en ce que la surface extérieure, destinée à recevoir la gravure, doit présenter une dureté plus grande.

Les ceintures d'obus sont obtenues par découpage de tubes sans soudure, en cuivre rouge ; ce produit figurait à la fois à la Classe 64 et à la Classe 116.

Le laminage du laiton et autres alliages cuivreux constitue la fabrication la plus importante de la Compagnie française des métaux, car il représente 1 100 tonnes de produits par mois. Il se pratique à Saint-Denis, Givet, Sérifontaine et Castelsarrasin, ces deux dernières usines étant particulièrement affectées à la production du laiton de première qualité. Les produits exposés étaient des bandes et des flans en laiton, de composition variable suivant les cas, destinés à la fabrication des douilles de cartouches de toutes dimensions, depuis celles de fusils jusqu'à celles des canons à tir rapide des plus gros calibres en usage, des flans en laiton et en maillechort, pour monnaies, enfin des pièces spéciales en maillechort à 80 % de cuivre et 20 % de nickel, notamment une plaque de foyer de locomotive.

Les tréfileries de Saint-Denis et de Givet et les outillages pour tubes sans soudure, de Givet et de Déville, travaillent le laiton aussi bien que le cuivre rouge. Avec cet alliage, elles font des tubes unis dont le diamètre atteint 0,40 m., des tubes à ailettes longitudinales, des rouleaux d'impression, etc. Un atelier spécial, à Saint-Denis, fabrique des tubes soudés destinés à recevoir une ornementation souvent assez compliquée.

Le puissant outillage des usines de Givet et de Déville pour la fabrication des tubes sans soudure est employé à l'élaboration non seulement du cuivre et du laiton, mais aussi de l'acier.

On voyait à l'Exposition des spécimens intéressants de cette branche d'industrie, depuis les tubes pour bicyclettes jusqu'aux obus de 155 millimètres et de 220 millimètres, aux tubes lance-torpilles de 0,355 m. de diamètre et de 3,25 m. de long, et aux réservoirs de lance-torpilles ayant 0,70 m. de diamètre et 2,75 m. de long.

L'exposition de la Compagnie française des métaux formait un ensemble très décoratif, placé au centre du dôme central du Palais des Mines et de la Métallurgie. Elle se trouvait d'ailleurs hors concours, le président de la Société faisant partie du Jury de la Classe 64.

La Société anonyme des fonderies et lamineries de Biache-Saint-Waast a pris, en 1892, la suite des affaires de la maison Eschger, Ghesquière et Cie, sans qu'il y ait eu de changement de direction au moment de cette transformation. Elle possède deux usines métallurgiques ; en France, celle de Biache-Saint-Waast (Pas-de-Calais), affectée à la production et à l'élaboration du cuivre et du plomb, à l'élaboration du laiton et du zinc, enfin à l'extraction de métaux précieux ; en Belgique celle d'Ougrée, près Liège, ayant pour objet exclusif la production du zinc.

Nous reproduirons dans un autre chapitre les indications sommaires fournies par la Société sur celle-ci, nous bornant ici à décrire l'usine de Biache.

Cette usine, située sur la Scarpe canalisée, entre Arras et Douai, occupe une surface de 8 hectares, dont 6 de surface bâtie. La moitié de cette dernière est occupée par les ateliers mécaniques, le reste par les fonderies.

Les établissements de Biache sont aménagés, en effet, non seulement pour élaborer le cuivre, le plomb, le zinc, le fer, mais encore pour extraire les deux premiers métaux de leurs minerais et séparer en même temps les métaux précieux contenus dans ces minerais. L'outillage qu'ils emploient à cet effet se compose de 3 concasseurs américains, 4 broyeurs, 12 stalles couvertes, 12 stalles libres, 4 grands fours à réverbère, pour grillage, recevant simultanément 12 tonnes de minerai, 4 fours à manche à water-jacket, et 8 réverbères à gazogène pour rôtissage et affinage. Il permettrait de produire jusqu'à 10 000 tonnes de cuivre par an, mais il a été peu utilisé, semble-t-il au cours de ces dernières années.

Les mattes argentifères sont désargentées par le procédé Ziervogel : l'usine possède à cet effet deux grands fours de grillage à trois soles et le matériel nécessaire pour le lessivage des mattes grillées, de manière à pouvoir traiter annuellement 2 000 tonnes de mattes à 60-75 % de cuivre.

Accessoirement, elle applique l'électrolyse aux cuivres bruts ; il y a lieu de remarquer qu'elle a été l'une des premières à pratiquer ce procédé, qu'elle a installé dès 1879.

La formule de traitement adoptée pour les minerais cuivreux permet l'extraction facile du plomb qu'ils contiennent. Elle se prête également à la concentration et à l'extraction des métaux précieux contenus dans des minerais à haute teneur, pauvres en plomb et en cuivre, ainsi qu'au traitement des cendres d'orfèvre. Certaines années, la production des usines de Biache a atteint 2 000 tonnes de plomb, 35 000 kilogrammes d'argent et 500 kilogrammes d'or ; actuellement, l'activité de cet établissement est dirigée surtout vers l'élaboration des métaux sous forme de plaques, feuilles, tubes, pièces embouties, etc. Nous mentionnons seulement pour mémoire la fabrication des monnaies et médailles, qui relevait de la Classe 15 : cette fabrication a été pratiquée avec succès par la Société de Biache dans des établissements provisoires fondés par elle à l'étranger.

Les installations de laminage comprennent, pour le cuivre et ses alliages :

1° 10 fours d'affinage à gazogène, pouvant fondre 12 tonnes de cuivre chacun ; 1 four à fondre le bronze ; 40 fours à creusets et 50 fours à réchauffer ou à recuire, la plupart chauffés par gazogènes ;

2° 1 grand train à releveur hydraulique, de 3,20 m de large, à cylindres de 12 tonnes, pouvant laminer des lingots de plus de 3 500 kilogrammes ; 8 autres trains, affectés également au laminage du cuivre rouge et ayant de 2,25 m à 2,15 m. de table ;

10 trains pour laminer le laiton et le maillechort ; 6 pour les alliages monétaires ;

5 trains pour barres de cuivre et de laiton.

Pour le zinc :

1° 2 fours de refonte, avec réchauffeur, pouvant recevoir 18 000 kilogrammes de métal chacun ;

2° 5 trains de laminoirs.

Les cisailles sont au nombre de 32 : elles comprennent 1 forte cisaille double, actionnée par la vapeur, pouvant couper des plaques de 35 millimètres d'épaisseur ; 2 grandes cisailles à levier, de 2,20 m. de longueur de lame ; 6 autres du même type, plus petites ;

15 cisailles circulaires, dont 5 de grandes dimensions, pour découper les disques et les fils ou bandes de grandes longueurs ;

2 cisailles permettant de couper des planches rectangulaires de cuivre ou de zinc de toutes dimensions, sans tracé préalable.

1 forte cisaille hydraulique permettant d'exécuter les tracés les plus compliqués ;

4 autres à action directe, pour façonnage de plaques de foyers de locomotives ;

1 cisaille hydraulique à double effet pour les plaques embouties et les barres de cuivre rouge.

Parmi ses spécimens de laminage, la Société exposait une planche de cuivre rouge de 9 mètres de long sur 3 mètres de large et pesant 2 800 kilogrammes.

Elle possède un outillage très complet de martelage permettant la fabrication des foyers de locomotives et des calottes ou coupoles de grandes dimensions. Cette dernière fabrication était représentée par une grande sphère en cuivre, formée de deux parties dont le diamètre avait été limité à 3,10 m. pour satisfaire aux conditions imposées par le gabarit des voies ferrées. Elle l'était également par une chaudière en maillechort, hémisphérique, de 1,20 m. de diamètre, avec une épaisseur de 5 millimètres environ.

L'emboutissage à la presse hydraulique se pratique à Biache sur une échelle importante, au moyen de presses hydrauliques développant un effort de 15 à 500 tonnes. Ces presses sont actionnées par trois accumulateurs, à cylindre mobile, dont le plus important pèse 200 tonnes et a 4 mètres de course. La pression normale de l'eau est de 110 kilogrammes par centimètre carré ; elle peut être portée à 160 kilogrammes au moyen d'un tranformateur.

Cet outillage appartient à un type spécial, créé par les usines de Biache ; il a permis d'obtenir des pièces de formes très diverses et de dimensions considérables, telles que obus de grande capacité, éprouvés à 800 kilogrammes par centimètre carré, emboutis, soit en cuivre rouge, pesant de 1 200 à 1 300 kilogrammes, soit en acier, pesant 900 à 1 000 kilogrammes, réservoirs, réservoirs pour torpilles, tubes sans soudure, etc

Cette dernière fabrication nécessite, pour le finissage, un matériel spécial composé de 35 bancs d'étirage, à chaîne de Galle. Elle était représentée à l'Exposition par des échantillons intéressants, tels que des tubes d'acier de 0,36 m. de diamètre et de 8 mètres de longueur, un tube moins long, mais ayant 0,65 m. de diamètre ; des tubes coniques en acier et en laiton, ayant de 1,53 m à 1,58 m. de long, avec une variation de diamètre de 0,04 m. à 0,012 m. sur cette longueur ; un tube analogue de 4,50 m. de long, enroulé en trompe de chasse et ayant une épaisseur uniforme de 0,0008 m. ; des serpentins coniques, etc.

L'usine exposait des tubes en acier à 25 % de nickel ayant une résistance de 90 à 110 kilogrammes par millimètre carré avec un allongement de 60 %.

Ces résultats ont été obtenus grâce à un dévoloppement constant de l'outillage, pour lequel on a dépensé plus de 8 millions de francs depuis une quarantaine d'années. Cet outillage est actionné par une puissance motrice de 2 500 chevaux, obtenue presque entièrement au moyen de la vapeur, sauf une centaine de chevaux fournis par une chute d'eau qui a été la cause première de la création des établissements de Biache-Saint-Waast. Ces établissements ont obtenu un grand prix dans la Classe 64.

M. Félix Hubin, dont les usines sont situées à Harfleur et à Rouelles, près le Havre, avait fait une intéressante exposition des divers produits de laminage et d'étirage du cuivre, du zinc et du plomb.

L'usine de Rouelles est consacrée plus spécialement au laminage du plomb et à l'étirage du plomb et de l'étain en tuyaux. Elle a été fondée en 1843. Celle d'Harfleur, un peu moins ancienne, puisqu'elle remonte à 1847 seulement, affine les cuivres bruts et les minerais de cuivre à haute teneur, fabrique les planches, barres et tubes en cuivre et en laiton, soudés ou sans soudure, produit l'étain en lingots et en baguettes, et enfin lamine le zinc.

La production des métaux bruts, cuivre ou étain, à l'usine d'Harfleur, ne présente aucun caractère particulier.

Pour le cuivre, les matières premières sont les cuivres bruts du Chili à 96 % et les minerais *corocoro,* rendant environ 80 % de métal ; l'affinage se fait au réverbère anglais.

L'usine d'Harfleur produit une petite quantité d'étain au réverbère avec des minerais importés et pratique l'étirage de ce métal en feuilles.

Les produits d'élaboration mécanique du cuivre et du laiton étaient représentés dans l'exposition de M. Hubin par des spécimens intéressants. Nous citerons notamment des feuilles polies par laminage, de 0,002 m. dépaisseur avec 5,45 m. de long et 0,88 m. de large, et des feuilles ordinaires, de 3 millimètres d'épaisseur, ayant 1,80 m. de large pour le cuivre et 1 mètre pour le laiton, avec des longueurs de 5,60 m. et de 4,40 m. Les tuyaux atteignaient 0,30 m. de diamètre pour le cuivre rouge soudé et étiré, 0,145 m. pour le cuivre rouge et le laiton étiré sans soudure.

Le zinc figurait à la fois sous forme de plaques épaisses de 0,03 m. et sous celle de laminés minces; un spécimen de ceux-ci avait 0,0025 m. d'épaisseur sur 4,10 m. de long et 1 mètre de large.

Un grand prix a été décerné à M. Félix Hubin.

M. Baraguey-Fouquet fabrique les planches et feuilles, fils et tubes en cuivre rouge et en laiton. Son usine principale est située à la Neuve-Lyre (Eure); l'affinage du cuivre rouge s'y fait dans deux fours de 6 tonnes; une partie des lingots obtenus est livrée directement au commerce.

Le laminage du cuivre rouge a pour objet la production soit de feuilles ordinaires du commerce, soit de feuilles polies par un certain nombre de passes à froid, spécialité qui trouve actuellement des débouchés assez nombreux. L'épaisseur descend jusqu'à 0,4 mil. avec une longueur de 4 mètres et une largeur de 1,30 m. Le poids maximum des planches obtenues est de 800 kilogrammes.

Pour la fabrication du doublé or, on part de plateaux en cuivre très pur, bien exempts de soufflures, qu'on lamine à une épaisseur de 20 millimètres, qu'on rabote ensuite et qu'on lamine à froid pour les amener à l'épaisseur définitive, variant entre 2 et 4 millimètres.

La fonderie de laiton, montée pour une production d'une dizaine de tonnes par jour, fabrique un peu tous les titres, mais plus spécialement le laiton à 60 °/₀ de cuivre, travaillé d'abord à chaud, puis à froid, et le demi-rouge, à 88 °/₀ de cuivre et 12 °/₀ de zinc, qui trouve un débouché important dans l'estampage pour la bijouterie en faux.

Les tubes soudés en laiton ou en maillechort constituent une branche assez importante de fabrication à l'usine de la Neuve-Lyre; cet usine produit plus spécialement les tubes de précision dont le diamètre varie entre 8 et 300 millimètres et doit être obtenu à un centième de millimètre près.

Elle produit aussi les tubes tordus, au moyen d'une filière tournante, ainsi que les tubes décorés, les fils de cuivre et de laiton, enfin une certaine quantité de bronzes à divers titres.

Les établissements de M. Baraguey-Fouquet, dont l'origine remonte à l'année 1830, disposent d'une force motrice totale de 250 chevaux, emploient de 200 à 250 ouvriers et produisent de 150 à 170 tonnes par mois. M. Baraguey-Fouquet a obtenu une médaille d'or.

L'usine de la Gaudinière (Sarthe) est d'origine fort ancienne, car elle a été fondée en 1529 pour la fabrication du fer au bois, mais elle n'a entrepris l'élaboration du laiton que depuis 1889. Ses produits, planches, bandes, barres et fils de laiton, fils demi-rouge, sont recuits au bois, de manière à éviter tout risque d'absorption de soufre au contact des produits gazeux de la combustion. Une mention honorable a été décernée à la Société anonyme métallurgique de la Gaudinière.

L'usine de Couëron appartient à la Société de Pontgibaud. Bien que son objet principal soit la production du plomb et la transformation de ce métal en produits marchands variés, elle fabrique néanmoins des quantités importantes de planches et de fils en cuivre rouge et en laiton.

Pour le cuivre rouge, elle possède quatre grands fours d'affinage pouvant produire par mois de 700 à 800 tonnes de lingots affinés. Son installation de laminage permet d'obtenir, dans le même temps, 250 tonnes de feuilles ayant jusqu'à 2,80 m. de largeur, avec une épaisseur variant de 30 millimètres à 0,2 mil. La fabrication des feuilles de cuivre écroui est une des spécialités de l'usine. Son atelier d'étirage et de tréfilage produit mensuellement 80 tonnes de barres de tous profils et de fils de tous diamètres; il fabrique spécialement les barres pour entretoises et les fils de haute conductibilité.

L'usine de Couëron possède une fonderie au creuset qui permettrait de couler mensuellement 600 tonnes d'alliages cuivreux. La production en laiton laminé est de plus de 300 tonnes; celle de laiton en barres et fils, de 100 tonnes environ par mois. L'usine fait spécialement le laiton de guerre et le maillechort pour les arsenaux et pour les chemins de fer.

Dans l'exposition de la Société, on remarquait une planche en cuivre rouge, de 4,20 m. de longueur sur 2 mètres de largeur et sur 10 millimètres d'épaisseur, pesant 780 kilogrammes; une planche de laiton de 3,65 m. de longueur sur 2,35 de largeur et 17 millimètres d'épaisseur, pesant 720 kilogrammes; enfin un fond circulaire en laiton de 2 mètres de diamètre et de 15 millimètres d'épaisseur, pesant 400 kilogrammes.

La Société anonyme des usines et fonderies de Pontgibaud se trouvait hors concours, son président faisant partie du jury de la classe 64.

Procédé Elmore. — La fabrication de tubes et corps creux divers en cuivre électrolytique, par le procédé Elmore, est une des innovations intéressantes réalisées en métallurgie depuis 1889. Elle était représentée dans la classe 64 par la société concessionnaire du procédé Elmore en Allemagne (Elmore's Metall Actien Gesellschaft, à Schladern an der Sieg), alors que la Société française analogue se trouvait placée dans la classe 27.

On sait que les traits fondamentaux du procédé Elmore consistent dans la précipitation électrolytique du cuivre sur des mandrins horizontaux tournant autour de leur axe, et dans sa compression, au fur et à mesure de sa précipitation, au moyen de brunissoirs en agate pressés par des ressorts. Quand on veut obtenir des tubes cylindriques destinés à être employés en nature ou à être transformés ensuite en feuilles, par étendage, la disposition ordinaire consiste à opérer la précipitation sur des manchons en fonte, le cuivre étant fourni par une anode soluble posée sur le fond de la cuve et dont la surface supérieure a la forme d'une surface cylindrique concentrique avec celle du mandrin. L'intervalle entre la paroi de celui-ci et l'anode soluble est de 1 à 2 centimètres seulement. Les brunissoirs en agate viennent s'appuyer sur la partie supérieure du mandrin et exercent leur action sur toute la surface de celui-ci, par l'effet de son mouvement de rotation combiné avec leur translation longitudinale.

On peut obtenir ainsi une couche adhérente sur un cylindre plein ou creux en fonte, fer ou acier, fonctionnant comme mandrin. On peut également, en recouvrant le mandrin métallique d'abord d'une couche isolante, puis d'une couche conductrice, obtenir une couche non adhérente que l'on détache ensuite par une sorte de laminage, opéré au moyen de cylindres en acier.

Un perfectionnement notable apporté au procédé primitif a consisté dans la substitution aux mandrins métalliques de mandrins en paraffine dont la surface est rendue conductrice au moyen d'un en-

duit de graphite (brevet Preschlin). Une fois la précipitation du cuivre opérée, on fait fondre la paraffine pour dégager le manchon de cuivre électrolytique, Ce manchon peut présenter des formes compliquées qui ne pourraient être obtenues au moyen de manchons métalliques, à cause de l'impossibilité d'effectuer le démoulage.

L'électrolyte est, comme d'ordinaire pour l'électrolyse du cuivre, une solution de sulfate de cuivre acidulée par l'acide sulfurique. La densité de courant adoptée est de 250 ampères par mètre carré. Ce chiffre est sensiblement au dessus de la moyenne usitée en pareil cas ; on attribue son élévation à l'emploi des brunissoirs en agate. Il convient de faire remarquer cependant que la différence à ce point de vue entre le procédé Elmore et les formules usuelles d'électrolyse est beaucoup moindre aujourd'hui qu'elle ne l'était à l'origine, alors que l'on considérait la densité de 30 ampères au mètre carré comme une limite difficile à dépasser sans compromettre la compacité du précipité cuivreux. On porte maintenant, sans difficulté, la densité du courant à 150 et même 180 ampères, pourvu que l'électrolyte employé ne contienne pas une proportion trop élevée d'impuretés. L'écart de productivité entre les installations électrolytiques ordinaires et celles du système Elmore s'est donc singulièrement atténué.

En ce qui concerne la résistance mécanique des tubes obtenus par ce procédé, des opinions diverses ont été émises. A l'origine, on se croyait en droit d'utiliser effectivement la haute résistance s'élevant jusqu'à 45 kilogrammes par millimètre carré, que l'on peut obtenir par une forte pression des agates développant un écrouissage intense. La pratique a montré que cette résistance disparaissait, non seulement par le recuit au rouge, mais même par l'action prolongée d'une température voisine de 300 degrés. La résistance du métal qui, avec une compression modérée, était de 28 à 29 kilogrammes par millimètre carré tombe alors à des chiffres de 22,5 kil. à 23,7 kil. peu différents de ceux obtenus avec les cuivres de bonne qualité produits par voie sèche. L'allongement, qui était de 26 à 30 $^0/_0$ seulement à l'origine, s'élève à 41 et 43 $^0/_0$ par l'effet du recuit, d'après des déterminations faites par la marine allemande.

Si les qualités de résistance du métal obtenu par le procédé Elmore sont encore quelque peu incertaines, la possibilité d'appliquer par ce procédé, sur des cylindres en fer ou en acier, une couche adhérente de cuivre pur présente un intérêt incontestable. Les cylindres mixtes obtenus de cette manière sont employés couramment aujourd'hui dans l'industrie du papier et dans les diverses industries textiles : de pareils cylindres, de 0,250 m. et de 1 mètre de diamètre, figuraient à l'exposition.

On peut obtenir, par la même méthode, des pistons plongeurs présentant une grande résistance à l'action des eaux corrosives.

Parmi les produits obtenus au moyen de noyaux en paraffine, on peut citer les tubes ondulés ou cannelés en spirale et les réservoirs d'air renflés à leur partie supérieure. Les dimensions de ces réservoirs peuvent atteindre jusqu'à 1,205 m. de hauteur sur 0,720 de diamètre ; leur épaisseur permet de les éprouver sous une pression de 15 atmosphères.

Les produits réellement courants du procédé Elmore sont les tubes lisses, dont le diamètre, atteignant jusqu'à 2,50 à l'état brut, peut être réduit à volonté, par étirage, jusqu'aux plus faibles dimensions.

La société pour l'application du procédé Elmore en Allemagne a obtenu une médaille d'or dans la classe 64.

Métallurgie du plomb.

La production du plomb vient, comme tonnage, immédiatement après celle du fer. Pour l'année 1899, elle est représentée par les chiffres suivants :

	tonnes		tonnes
Allemagne	132 742	Russie	450
Autriche	10 340	Suède	1 559
Belgique	19 330	Canada	14 477
Espagne	193 764	Etats-Unis	207 271
France	10 920	Mexique	71 442
Grande-Bretagne	49 000	Japon	1 950
Grèce	19 193	New South Wales	23 000
Hongrie	2 305	Total	782 261
Italie	24 543		

Les seuls pays producteurs de plomb qui fussent représentés à l'exposition étaient : l'Espagne, la France, la Grèce, la Hongrie, le Canada, le Mexique et les Etats-Unis ; encore ce dernier ne l'était-il pas d'une façon sérieuse. On ne peut, en effet, considérer les quelques échantillons de tuyaux exposés par la National Lead Company comme donnant la moindre idée ni de l'importance de cette entreprise considérable, ni du développement de l'industrie du plomb aux Etats-Unis.

Cette exposition ne contenait rien d'ailleurs qui eût un rapport direct avec la production du plomb ; elle n'intéressait que l'élaboration de ce métal, spécialité qui est souvent réunie à la production dans les grandes usines, mais qui se trouvait cependant représentée d'une manière indépendante dans diverses sections de la classe 64.

Les deux principaux établissements français qui extraient le plomb de ses minerais, l'usine de Couéron (Loire-Inférieure), appartenant à la société des usines et fonderies de Pontgibaud, et l'usine de Noyelles-Godault, appartenant à la société des mines de Malfidano, avaient présenté l'un et l'autre des expositions importantes. Dans la première, c'étaient les produits fabriqués qui avaient été mis en évidence plutôt que les procédés d'extraction du métal.

L'usine de Couéron, créée en 1860, occupe, sur le bord même de la Loire, entre Nantes et Saint-Nazaire, une longueur de 600 mètres et une surface de 9 hectares. Les navires de fort tonnage viennent décharger directement les minerais sur des estacades placées le long de la rive.

On a vu que cette usine a pour objet principal le traitement des minerais de plomb argentifère et l'élaboration du plomb obtenu, mais qu'elle travaille en outre le cuivre et le laiton. L'industrie du plomb emploie environ les deux tiers du personnel total, comprenant 900 ouvriers.

La fonderie de plomb pourrait traiter 3 000 à 3 500 tonnes de minerai par mois ; elle en traite en fait de 2 000 à 2 500 tonnes. Les minerais qui l'alimentent sont de provenance très diverses : aussi l'usine possède-t-elle à la fois des réverbères du Flintshire, pour les minerais riches en plomb, et des réverbères de grillage pour préparer les minerais relativement pauvres à la réduction dans les fours à cuve. Ceux-ci, d'un type analogue à celui créé par la fonderie de Pertusola, traitent simultanément les minerais pauvres, agglomérés après grillage, et les crasses grises provenant des fours de Flintshire.

Les plombs produits dans l'usine sont désargentés par zingage, en même temps qu'une certaine portion de plombs argentifères importés. Les installations de désargentation pourraient donner 4 000 tonnes de plomb doux par mois.

Le plomb marchand de Couëron est très pur : la moyenne des analyses de ce produit faites à l'usine pendant les cinq dernières années indique les proportions suivantes de corps étrangers :

Cuivre	0,0025 %
Argent	0,0006 »
Zinc	0,0006 »
Antimoine	0,0013 »

L'atelier de coupellation produit mensuellement 5 000 kilogrammes environ d'argent au titre de 997 à 999 millièmes.

La société de Pontgibaud se trouvait hors concours, son président faisant partie du jury de la classe 64.

La métallurgie du plomb ne vient qu'en seconde ligne à Noyelles-Godault. Cette usine a été fondée en vue de la production du zinc ; la fabrication du plomb n'y a été installée, en 1895-1896, qu'à titre accessoire, en vue de produire annuellement de 1 200 à 1 500 tonnes de ce métal, par traitement des résidus de distillation du zinc. L'importance des installations faites en vue du traitement des minerais de plomb s'est accrue progressivement ; elle permettrait actuellement une production annuelle de 10 000 tonnes de métal si l'approvisionnement en minerais était suffisamment assuré.

Les installations de l'atelier du plomb comprennent :

Un atelier de broyage des minerais ;

Des fours à réverbère pour grillage et agglomération des matières plombeuses pauvres ;

Deux fours à réverbère, du type du Flintshire, pour traitement des galènes riches ;

Des fours à manche pour traitement des crasses et des produits agglomérés provenant des réverbères ;

Enfin un atelier de désargentation par zingage, comprenant chaudières de fusion, fours d'adoucissement du plomb pauvre, fours de distillation de l'alliage riche et four de coupellation.

Ces divers appareils sont abrités sous des halles à charpente métallique, qu'on a laissées ouvertes latéralement, afin d'atténuer les inconvénients du dégagement éventuel des fumées plombeuses.

La production a été de 4 362 tonnes de plomb et de 3 820 kilogrammes d'argent au cours de l'exercice 1899-1900.

La Société de Malfidano était hors concours par suite de la présence de son ingénieur-conseil dans le jury de la classe 64.

Nous avons déjà mentionné les installations dont dispose, pour le traitement des minerais de plomb, l'usine de Biache-Saint-Waast, dont l'activité est dirigée aujourd'hui plus spécialement vers l'élaboration des métaux bruts.

La métallurgie espagnole du plomb, qui joue un grand rôle dans la production de ce métal, n'était représentée que par une seule société, fort importante il est vrai, la maison Figueroa et Cie.

Cette maison a ses établissements principaux dans le district de Linarès ; elle y exploite des mines considérables, telles que Arrayanes, appartenant à l'Etat, Coto Figueroa, Coto la Espanola, etc. Son usine San Luis, à Linarès, occupe une surface de 3 hectares et contient les appareils suivants :

20 fours à réverbère, pour fusion des galènes riches ;

7 fours à manche, pour traitement des crasses grises et des résidus ;

3 réverbères d'adoucissement ;

3 chaudières de zingage ;

2 fours de coupellation ;

3 fours de réduction des litharges.

Elle possède 1 800 mètres de galeries de condensation pour les fumées ; le tirage des divers appareils est assuré par une cheminée de 90 mètres de hauteur.

La Société Figueroa possède en outre, à Carthagène, une usine de désargentation traitant 28 000 tonnes de plomb par an, à Barcelone et à Marseille, des usines de dénaturation produisant de la céruse, de la litharge, des tuyaux, du plomb de chasse et du plomb laminé.

Une analyse du plomb de la maison Figueroa, faite à l'école des mines de Madrid, a donné les chiffres suivants :

Plomb	99,98275	Argent	0,00030
Zinc	0,00086	Antimoine	0,00497
Nickel	0,00018	Cuivre	0,00028
Fer	0,00126	Bismuth	0,00858
Cadmium	0,00082		

La production de plomb en saumons, dans les diverses usines de la maison Figueroa, a été de 51 642 tonnes en 1899 ; sur ce total, 3 620 tonnes ont été transformées en laminé et en tuyaux.

Le personnel de ses divers établissements, mines et usines, est actuellement de plus de 3 000 ouvriers ; il ne s'y est produit aucune grève depuis l'origine de la maison, c'est-à-dire depuis 1820.

La maison Figueroa et Cie a obtenu une médaille d'or.

Une autre société espagnole produisant une quantité importante de plomb, la Cruz, de Linarès, était également représentée à l'Exposition, mais dans la classe 63 seulement.

Une troisième usine espagnole, celle de Renteria, près Saint-Sébastien (Guipuzcoa), figurait, à titre accessoire, dans l'exposition de la compagnie asturienne à côté des produits se rattachant à la métallurgie du zinc. Créée en 1858, cette usine a été complétée récemment par l'installation d'un outillage spécial pour la fabrication de la céruse et du minium. En 1899, elle a produit 2 436 tonnes de plomb, 1 003 tonnes de céruse, 470 tonnes de minium et 1 835 kilogrammes d'argent.

La Société française des mines du Laurium exploite les mines principales de ce district classique et en extrait annuellement 350 000 tonnes de minerais de compositions fort diverses. Ce sont des minerais de fer, plus ou moins manganésifères, des calamines, des minerais de plomb, comprenant surtout des minerais oxydés et carbonatés relativement pauvres avec un peu de galène riche, enfin des minerais mixtes, contenant blende, pyrite et galène.

Les minerais de fer manganésifères et les calamines subissent sur place une simple calcination opérée au four à cuve s'ils sont en morceaux, au réverbère s'ils sont à l'état menu ; ils sont exportés ensuite par le port d'Ergastiria, où la Société possède un wharf de construction métallique, avec deux grues à vapeur.

Le grillage des mixtes s'effectue en cases, celui des galènes dans six grands réverbères. Les minerais menus sont agglomérés en briquettes, puis passés avec les galènes grillées dans douze grands fours de fusion qui produisent ensemble une trentaine de tonnes de plomb par jour. Ce plomb tient 2 kilogrammes d'argent par tonne.

La production a été de 10 500 tonnes environ pendant l'année 1899.

La Société française des mines du Laurium a obtenu une médaille d'or dans la classe 64.

Aucune des fonderies de plomb de la Grande-Bretagne n'avait exposé, mais on trouvait, dans le pavillon de l'Australie occidentale, des échantillons de la production d'une usine créée tout récemment à Fremantle, sous le titre : Western Australian Smelting Works, pour le traitement des minerais de plomb argentifères et aurifères. Cet établissement a obtenu une médaille d'argent.

La métallurgie du plomb a pris au Mexique, dans ces dernières années un développement considérable. En 1889, la production de ce métal y avait été sensiblement nulle : en 1899, elle y a atteint le chiffre de 71 452 tonnes ; en 1900, celui de 90 500 tonnes. Cette augmentation énorme tient à la création de quelques grandes usines, concentrant les minerais qui leur sont livrés par de nombreuses mines, fort disséminées, et les traitant au moyen d'appareils perfectionnés qui se rattachent généralement aux types en usage aux Etats-Unis.

Deux de ces usines figuraient à l'Exposition, mais elles y étaient représentées d'une manière bien imparfaite. L'une d'elles, la Grande Fonderie nationale mexicaine, à Monterey (Nuevo Leon), s'était bornée à envoyer deux lingots de plomb. L'autre, la Grande Fonderie centrale mexicaine, à Aguascalientes, avait exposé, outre quelques échantillons de plomb, de cuivre, de mattes, etc., des photographies qui ne permettaient pas d'apprécier son importance réelle. Les documents numériques complémentaires ne sont arrivés qu'après la clôture des opérations du jury. Ces circonstances expliquent pourquoi la Grande Fonderie nationale mexicaine a obtenu simplement une mention honorable dans la classe 64.

Son usine d'Aguascalientes est un établissement considérable, créé en 1894-1895 par M. Daniel Guggenheim, de New-York, à la suite d'une entente avec le gouvernement mexicain. Elle comprend :

1° Un atelier spécial pour les prises d'essai, effectuées à la main après broyage dans deux concasseurs Blake ;

2° Une usine à plomb, organisée pour l'application de la méthode par grillage au réverbère et fusion réductive dans des water-jackets rectangulaires ;

3° Une usine à cuivre, comprenant trois grands water-jackets rectangulaires et deux convertisseurs ; elle a été décrite plus haut.

L'usine à plomb se subdivise en quatre parties principales :

1° Un atelier de broyage, comprenant deux concasseurs et une paire de broyeurs à cylindres ;

2° Un atelier de grillage comprenant quatre réverbères à progression méthodique, où les charges de minerai, de 500 kilogrammes chacune et introduites de deux en deux heures, séjournent vingt quatre heures en tout. Chaque four passe donc douze tonnes par jour. Ces réverbères sont munis de chauffes gazogènes ;

3° Un atelier d'agglomération destiné à mouler en disques de 0,10 m. et de 0,06 d'épaisseur, d'un poids moyen de 1 kilogramme, les minerais pulvérulents et les fumées plombeuses provenant des chambres de condensation. Les machines employées, provenant de la maison américaine Cheese, Holme and White, produisent chacune, par douze heures, 50 tonnes de briquettes qu'on laisse ensuite sécher sous des hangars ;

4° L'usine dispose, pour la fusion réductive, de trois grands fours passant 125 tonnes chacun par jour et de quatre, plus petits, passant 100 tonnes. Le minerai soumis à cette opération doit avoir été grillé assez complètement pour ne tenir que 2,5 à 3 $^0/_0$ de soufre.

On n'utilise ordinairement que trois fours simultanément ; on emploie, pour leur soufflage quatre ventilateurs Root n° 6, commandés directement par une machine à vapeur.

Les fondants employés sont du calcaire et parfois du minerai de fer provenant du Cerro de Mercado. La composition des scories est assez variable.

La coulée du plomb s'effectue à des intervalles d'une heure et demie.

Le plomb obtenu est assez impur : on lui fait subir un affinage et on le coule en saumons pesant

42 kilogrammes. Ces saumons sont expédiés à Perth Amboy (New-Jersey) où la maison Guggenheim possède une usine considérable.

Pendant les quatre dernières années de marche, l'usine d'Aguascalientes a traité en moyenne, par an, 108 500 tonnes de minerais de plomb et de cuivre, avec une production correspondante de 63 975 kilogrammes d'argent, 5 160 tonnes de plomb et 3 160 tonnes de cuivre brut.

Fabrication des alliages à base de plomb.

La maison Lowenstein et Mayer, 6, rue Béranger, à Paris, prépare des lingots de zinc, d'étain et de cuivre, de formes variées, mais prévues le plus souvent en vue du laminage ; elle emploie comme matières premières de vieux zincs, des minerais d'étain de Bolivie, des cuivres précipités provenant d'Espagne et de Portugal, du minerai Corocoro. La partie la plus intéressante de sa fabrication est la préparation d'alliages, de compositions fort diverses, qui sont consommés par la petite industrie parisienne. Elle avait exposé notamment une série d'alliages plomb-étain-antimoine, employés dans la fabrication de la poterie d'étain, des jouets et des caractères d'imprimerie, et présentant les compositions suivantes :

Désignation	Alliage pour poterie		Métal pour jouets		Caractères d'imprimerie
	dit claire douce	dit claire dure	I	II	
Plomb.	40	38	80	84	70
Etain	60	57	6	2	10
Antimoine	»	5	14	14	20
Totaux	100	100	100	100	100

Son exposition comprenait des spécimens de plombs antimonieux contenant respectivement, 5, 10, 16 et 20 % d'antimoine, de soudure plomb-étain contenant 33,5, 45, 50, 66 et 67 % d'étain ; de bronzes divers, dont la composition variait de deux en deux unités, depuis 90 Cu — 10 Sn jusqu'à 80 Cu — 20 Sn, et enfin des alliages antifriction dont le tableau ci-dessous indique la composition :

	Compagnie d'Orléans	Compagnie du Midi
Etain	75	83,333
Antimoine	12	11,111
Cuivre	4	5,355
Phosphure de cuivre	4	—
Plomb	7	—
Total.	102	100,00

La maison Lowenstein et Mayer a reçu une médaille de bronze.

La fabrication des alliages antifriction était encore représentée à l'Exposition par la Hoyt Metal Company (Etats-Unis), par la maison J. Nicolaiev à Canavino, près Nijni-Novgorod (Russie), et par la Société russo-américaine des métaux à Saint-Pétersbourg (Russie). Les deux premiers exposants s'étaient bornés à présenter des échantillons, sans fournir aucune indication sur leur composition ; le premier n'avait même pas signalé les siens en temps utile à l'attention du jury. D'après des renseignements fournis à une date très tardive, la fabrication journalière de la Hoyt Metal Company atteindrait le chiffre considérable de 150 tonnes par jour ; pour mieux assurer l'homogénéité de l'alliage, le puisage dans le bain liquide, au moment de la coulée, se ferait au moyen d'une sorte de tympan hydraulique.

L'exposition de la maison J. Nicolaiev comprenait non seulement des alliages antifriction, mais aussi des plaques de cuivre électrolytique ; il lui a été accordé une médaille de bronze.

Les alliages plombeux ne jouaient qu'un rôle accessoire dans l'exposition de la Société russo-américaine des métaux (antérieurement Scheffer et Cie) : les produits laminés ou étirés prédominaient. Ils seront mentionnés dans le chapitre suivant.

Elaboration du plomb et fabrication de ses dérivés.

L'industrie ayant pour objet l'élaboration du plomb et sa transformation en produits marchands présente une grande importance en France, car la consommation totale de ce métal y oscille entre 60 000 et 85 000 tonnes par an. En 1899, elle a été de 76 849 tonnes, dont 11 200 seulement avaient été produites par les usines françaises traitant des minerais de provenances diverses.

Parmi les usines de cette dernière catégorie, une seule, celle de Couéron, appartenant à la Société de Pontgibaud, pratique la transformation du plomb brut, soit en tuyaux et en feuilles, soit en plomb de chasse, soit en litharge et en minium.

La société de Pontgibaud fabrique des tuyaux non seulement à Couéron, où elle possède deux presses spéciales capables de produire 450 tonnes par mois, mais aussi à Paris où elle fait fonctionner, rue Saint-Sabin une presse pouvant donner mensuellement 200 tonnes de tuyaux. Elle peut obtenir toutes les dimensions, depuis 1 jusqu'à 175 millimètres de diamètre. Elle applique le doublage en étain à une partie de ses produits.

Le laminage du plomb se pratique à Couéron jusqu'aux plus grandes dimensions demandées par

l'industrie ; une feuille figurant dans l'exposition de la Société avait 3 mètres de largeur sur 16 mètres de longueur et pesait 1 600 kilogrammes. La production de l'usine, en plomb laminé, est en moyenne de 400 tonnes par mois.

La fabrication du plomb de chasse se fait dans une tour de 70 mètres de hauteur et de 10,40 m. de diamètre ; une pareille hauteur de chute donne des grenailles parfaitement sphériques. L'usine fabrique également des balles et des chevrotines. La production mensuelle de l'atelier est de 300 tonnes par mois.

En ce qui concerne le minium et la mine orange, la production du Couëron peut atteindre 1 200 tonnes par an. Le massicot est obtenu par oxydation du plomb sur sole ; ce produit intermédiaire est ensuite suroxydé dans des boîtes spéciales jusqu'à ce qu'il atteigne une teneur de 26 à 28 $^0/_0$ de bioxyde de plomb.

Les grandes usines, qui ont pour objet principal l'élaboration du cuivre et de ses alliages, pratiquent généralement le laminage du plomb. C'est ainsi que la Compagnie française des métaux produit mensuellement, dans son usine de Saint-Denis, un millier de tonnes de feuilles et de tuyaux de plomb, parfois doublés intérieurement d'étain. M. Félix Hubin fabrique les mêmes articles dans son usine de Rouelles ; son exposition comprenait des tuyaux de plomb, de 0,1 m. de diamètre, de 4 mètres à 5,50 m. de longueur et de 0,005 m. d'épaisseur, des tuyaux en plomb étamés intérieurement, des tables de plomb laminé, etc.

L'usine des Chartreux, appartenant à MM. Faure et J.-B. Gautier fils, à Marseille, est une des principales usines françaises se livrant à l'élaboration du plomb, car elle produit annuellement 4 000 tonnes environ de plomb de chasse, 4 000 tuyaux de plomb laminé, plus une quantité égale de litharge, minium, céruse, acétate de plomb, etc En 1865, époque à laquelle MM. Faure et Gautier en prirent possession, production n'était que le dixième de ce qu'elle est actuellement.

L'usine possède deux presses à tuyaux pouvant fournir 25 tonnes par jour et des laminoirs capables de produire, par jour également, 12 tonnes de feuilles diverses.

L'atelier mécanique de fabrication du plomb de chasse pourrait livrer journellement 30 tonnes de plomb fini, lustré et mis en sacs ; il a pour annexes des ateliers spéciaux affectés à la fabrication des balles de tous modèles et des chevrotines de tous calibres. D'autres ateliers fabriquent les plombs à sacs, les plombs de pêche, les fils et bandes de plomb, les barres et rondins étirés, les rondelles, les plombs pour accumulateurs et jusqu'à des accumulateurs garnis.

Les ateliers de fabrication des produits plombeux oxydés, tels que litharge, minium, céruse, etc., vont être développés de manière à permettre de porter leur production annuelle à 8 000 tonnes au besoin. Les ateliers sont aménagés de manière à éviter complètement l'intoxication saturnine.

L'usine occupe une surface d'environ 9 000 mètres carrés, dont plus de 7 000 couverts ; elle possède 7 machines à vapeur, desservies par des chaudières représentant ensemble plus de 400 mètres carrés de surface de chauffe. Son personnel est de 150 hommes et de 35 femmes.

Son exposition d'étendue très restreinte, ne donnait qu'une idée insuffisante de son importance réelle. MM. Faure et J.-B. Gautier fils ont obtenu une médaille d'argent.

L'industrie de l'élaboration du plomb était imparfaitement représentée dans la section belge, par un unique exposant qui, à la rigueur, aurait dû figurer dans la Classe 65 plutôt que dans la Classe 64. C'était la Société anonyme d'électricité et de constructions mécaniques, à Bruxelles, qui présentait ses accumulateurs du système J.-M. Roux ; elle a obtenu une médaille de bronze.

La même industrie était représentée, en ce qui concerne les Etats-Unis, par la National Lead Company qui s'était bornée à présenter quelques spécimens de tuyaux en plomb, avec des lingots de soudure et de métal antifriction. Cette exposition ne répondait guère à l'importance réelle de l'affaire et ne justifiait qu'une récompense d'ordre secondaire ; dans ces conditions le Jury de la Classe 64 a jugé préférable de ne rien attribuer à la National Lead Company.

La société de la Poudrerie hellénique, à Athènes, produit annuellement 800 tonnes de tuyaux de plomb ; elle en avait présenté quelques échantillons qui lui ont fait attribuer une mention honorable.

L'usine Geramb et Cie, à Selmecz Banya (Hongrie), produit annuellement 2 000 tonnes de plomb provenant de ses exploitations minières. Elle en transforme une partie en tuyaux, grilles d'accumulateurs, plaques ondulées sur les deux faces, également pour accumulateurs, etc. ; elle livre même des accumulateurs finis Elle a obtenu une médaille d'argent.

La maison Camerini (Arthur), à Padoue (Italie), a pour spécialité la fabrication de la litharge dont elle produit 600 tonnes par an. Elle traite principalement des plombs provenant de l'usine de Pertusola ; l'oxydation du métal est effectuée dans quatre réverbères à double sole, chauffés au bois de hêtre ou de sapin. Ces quatre réverbères sont installés dans une salle de 40 mètres de long, 15 mètres de large et 10 mètres de haut, très largement aérée par 26 fenêtres et 5 portes. Pour protéger les ouvriers contre l'action des poussières plombeuses, on leur fait porter des respirateurs du système Spasciani.

L'usine produit quatre qualités de litharge ; elles sont désignées sous le nom de litharge ordinaire, demi-pailletée, feuilletée et moulue. La litharge feuilletée, employée surtout dans la pharmacie, est une spécialité de l'établissement. La consommation de la litharge moulue ou broyée se répand beaucoup depuis quelques années ; ce produit tend à se substituer au minium pour un grand nombre d'usages Mais le débouché principal de l'usine est toujours la fabrication de la litharge ordinaire ; sa marque est très appréciée par les grands établissements céramiques d'Italie à cause de l'homogénéité et de la pureté de ses produits. M. Camerini a obtenu une médaille d'argent.

Une seule usine d'élaboration du plomb figurait dans la section russe de la Classe 64. Fondée en 1894 par M. Scheffer, à Saint-Pétersbourg (Vassili Ostrow), exclusivement en vue du laminage du plomb, elle s'est développée dès l'année suivante par l'adjonction d'un atelier de fabrication de tuyaux. En 1898, elle a été transportée sur un autre emplacement (perspective de Schlusselbourg) en vue de développer sa production en même temps que d'installer la fabrication des pièces d'accumulateurs.

En 1899, l'affaire a été fusionnée avec une autre, fondée à Saint-Pétersbourg par un Américain, M. Harrow, en vue de la fabrication de l'alliage antifriction dit *Hoyt Metal*; la fusion s'est faite par création d'une société anonyme russe. dite Société russo-américaine des métaux (Russian American Metal Co) dont le fonctionnement légal a commencé en juin 1900.

Cette société possède, outre les deux usines mentionnées ci-dessus, une usine de fabrication du Babbitt Hoyt Metal, à Londres ; elle construit un laminoir à zinc à Saint-Pétersbourg et se propose d'installer la fabrication du Babbitt Hoyt Metal à Paris et à Hambourg.

L'outillage de l'usine de Saint-Pétersbourg est d'une grande puissance, surtout en ce qui concerne le laminage ; il permettrait en effet d'obtenir annuellement 50 000 tonnes de plomb laminé, 5 000 tonnes de tuyaux, 3 300 tonnes de grilles d'accumulateurs ou autres moulages, enfin 10 000 tonnes de Hoyt Metal. Mais faute de demandes, la production est restée bien inférieure à ces chiffres, bien qu'elle se soit développée assez rapidement. En effet, de 410 tonnes en 1895, elle s'est élevée à 4 100 tonnes de produits plombeux en 1899, sans compter 500 tonnes de Hoyt Metal. On estimait que ces chiffres s'élèveraient, pour l'exercice 1900, à 5 000 et 1,150 tonnes, et qu'il s'y ajouterait 500 tonnes de zinc laminé, après mise en marche de l'atelier en cours de construction.

Il ne reste, semble-t-il, qu'une marge assez restreinte pour le développement futur de l'usine, car l'introduction en Russie de plomb laminé et de tuyaux n'a pas dépassé, en 1899, le chiffre de 3 300 tonnes.

L'usine Scheffer élabore non seulement le plomb doux, base principale de ses diverses fabrications, mais aussi le plomb allié de corps étrangers en proportions convenables, de manière à atténuer la corrosion et à doubler ou même tripler sa résistance aux agents chimiques.

Le prix de vente des produits à base de plomb durci serait supérieur de 10 à 12 °/₀ à celui des produits correspondants fabriqués en plomb doux, mais la résistance mécanique supérieure de l'alliage qui les constitue permettrait à elle seule de réaliser une économie de 15 à 20 °/₀ sur le poids, sans parler des avantages résultant de l'augmentation de durée. Les avantages de l'emploi du plomb dur ne paraissent pas avoir été suffisamment appréciés jusqu'ici par l'industrie russe, car en 1899 la consommation de cet alliage n'avait été que de 160 tonnes. On espérait, il est vrai, arriver à tripler ce chiffre en 1900. Il est à regretter qu'aucune indication n'ait été fournie sur la composition de l'alliage en question.

L'usine de la Société russo-américaine des métaux est installée dans des conditions très satisfaisantes au point de vue hygiénique ; tous les fours sont disposés de manière à assurer l'entraînement immédiat des fumées plombeuses par les cheminées ; les ateliers renferment un cube d'air ne tombant jamais au-dessous de 150 mètres cubes par ouvrier employé et s'élevant parfois jusqu'à 1 000 mètres cubes.

Les installations mécaniques adoptées présenteraient, paraît-il, des avantages notables sur celles usitées jusqu'ici. La presse à tuyaux créée par M. Scheffer permettrait d'obtenir une régularité parfaite d'épaisseur, résultat que la presse ordinaire n'assure pas suffisamment. Les dispositions d'embrayage du train de laminage du plomb constitueraient également un progrès sur l'embrayage à friction, employé le plus souvent. Il était à regretter que l'exposition de la Société russo-américaine des métaux ne fournît pas d'indications sur ces divers perfectionnements. Elle renfermait simplement une série très variée de produits fabriqués. parmi lesquels on pouvait signaler des fils de plomb ayant seulement 0,00016 m. de diamètre et des ressorts en plomb durci pour accumulateurs.

La Société russo-américaine des métaux a obtenu une médaille d'or dans la Classe 64.

Métallurgie du zinc.

L'industrie du zinc est une création du XIXe siècle.

En 1800, il n'existait sur le continent européen que deux usines où se pratiquât la distillation de ce métal. l'une à Wessola (Haute Silésie), l'autre à Döllach (Carinthie) ; leur production était insignifiante. Le seul centre de fabrication régulière du zinc, en Europe, se trouvait aux environs de Bristol ; sa production était peu importante.

La Chine fournissait, il est vrai, depuis une époque très reculée, une certaine quantité de zinc, mais cette quantité était également très limitée.

En 1899, la production du zinc, évaluée en tonnes métriques, se décomposait comme il suit :

Allemagne	153 155	Grande Bretagne	32 223
Autriche	7 305	Russie	6 325
Belgique	140 005	Etats-Unis	117 644
Espagne	6 500	Total	490 139
France	26 982		

Cette production a subi, depuis 1889, un accroissement important qui s'est manifesté un peu partout. En Allemagne et en Belgique, cet accroissement a été continu. Aux Etats-Unis, il avait été remplacé, pendant la période 1892-1896, par une diminution sensible, mais il a reparu avec une grande intensité au cours de ces trois dernières années. En France, l'industrie du zinc s'est développée également d'une manière assez régulière ; en Angleterre, elle a subi des oscillations importantes qui ne semblent obéir à aucune loi bien nette. Les autres pays mentionnés dans le tableau ci-dessus ont une production restreinte, qui est restée à peu près constante.

Considérée dans son ensemble, la production du zinc a augmenté constamment d'une année à l'autre, ainsi qu'il ressort du tableau suivant qui donne en même temps les cours du métal à Londres :

	Production en tonnes métriques	Cours moyen du zinc à Londres			Production en tonnes métriques	Cours moyen du zinc à Londres	
	Tonnes	Livres sterling			Tonnes	Livres sterling	
1890	348 585	23	4,6	1895	416 621	14	12,2
1891	362 204	23	4,8	1896	424 141	16	11,10
1892	372 900	20	16,6	1897	443 181	17	9,10
1893	378 093	17	8,0	1898	468 268	20	8,9
1894	380 877	15	9,2	1899	490 139	24	15,9

La continuité de son accroissement n'a pas été dérangée par les oscillations du cours du zinc, oscillations dont le tableau ci-dessus indique le sens général. Après un maximum de £ 24,17, vers la fin de l'année 1890, le prix de la tonne anglaise, à Londres, est tombé à £ 13,18,9 en avril 1895 pour se relever, en mai 1899, à £ 28,12, cours le plus élevé qu'on ait côté depuis de longues années et qui n'a pu d'ailleurs être maintenu que très peu de temps. Depuis le commencement de 1901, le cours oscille entre £ 17 et £ 19, c'est-à-dire autour de £ 18, moyenne des cours pendant les vingt dernières années du siècle.

L'augmentation de la production s'est manifestée dans tous les districts producteurs, mais avec une amplitude fort inégale.

Pour le district de Haute-Silésie, elle n'a guère été que d'un dixième du chiffre initial, alors que la France, la Belgique et la région rhénane accroissaient leur production de moitié et que les États-Unis arrivaient presque à la doubler. C'est que les usines silésiennes sont alimentées principalement par les minerais locaux dont l'extraction est limitée, tandis que les usines de l'Ouest de l'Europe consomment surtout des minerais d'importation. L'Angleterre, placée dans des conditions analogues, plus favorablss même peut-être, comme facilité d'approvisionnement, ne produit aujourd'hui guère plus de zinc qu'en 1890 ; cela paraît tenir à ce que, dans ce pays, l'industrie du zinc se trouve depuis de longues années dans des conditions difficiles au point de vue du recrutement de la main-d'œuvre.

L'essor rapide pris par l'industrie du zinc aux États-Unis tient principalement au développement de l'exploitation des gîtes de la région de l'Ouest (Missouri et Kansas). Il s'est manifesté surtout de 1897 à 1899 et peut provoquer, à un moment donné, des exportations de métal, à l'inverse de ce qui se passait antérieurement.

Les États-Unis produisent, outre le zinc métallique, une quantité importante d'oxyde de zinc extrait directement des minerais, principalement de ceux du New-Jersey, et employé dans la peinture. Cette production a été de 35,582 tonnes métriques) en 1899.

Les seuls pays producteurs de zinc qui fussent représentés à l'Exposition étaient la France, la Belgique, l'Espagne et la Russie ; les exposants étaient la Société de la Vieille Montagne, la Compagnie royale asturienne, la Société des mines de Malfidano et la Société minière franco-russe de Dombrowa. La Société des houillères, mines et usines métallurgiques de Sosnowice qui possède une usine à zinc tout près de celle de cette dernière société, avait fourni quelques renseignements que nous résumerons un peu plus loin, bien que la Société de Sosnowice ne fût pas inscrite dans la Classe 64.

On trouvait enfin, dans l'exposition de la Société des aciéries de France, certaines indications relatives à l'une des opérations préliminaires de la métallurgie du zinc, le grillage des blendes, combiné avec la fabrication de l'acide sulfurique, suivant la formule usitée dans son usine de Villefranche (Aveyron).

Le grillage de la blende, avec utilisation de l'acide sulfureux pour la production d'acide sulfurique, est pratiqué en France non seulement dans l'usine de Villefranche, mais aussi dans celle d'Auby, appartenant à la Compagnie royale asturienne. La quantité de blende traitée annuellement dans cette dernière usine est d'une vingtaine de mille tonnes, puisque la Compagnie asturienne accuse une production de 18,962 tonnes d acide sulfurique en 1899. Cette Compagnie n'avait d'ailleurs fourni aucune indication sur cette branche spéciale de son industrie.

A Villefranche, les fours de grillage comportent trois soles superposées, contenues dans un moufle unique chauffé extérieurement. Chacune de ces soles à 10 mètres de long sur 2,10 m. de large. La blende, broyée à la grosseur de 0,0015 m. est introduite sur la sole supérieure au moyen d'une trémie et étalée sur une épaisseur de 6 à 7 centimètres ; on la fait progresser méthodiquement d'une sole sur l'autre, la soumettant ainsi à l'action de l'air qui circule en sens inverse après s'être préalablement échauffé dans une chambre située au-dessus du foyer et communiquant avec le moufle inférieur par une série d'ouvertures. La blende grillée est tirée au râble par la porte de la sole inférieure la plus rapprochée du foyer.

Le personnel est de deux ouvriers par poste de 12 heures. La quantité traitée est de 13,5 t. par jour: par année, pour l'ensemble de l'usine, elle a varié de 4 000 à 4 800 tonnes depuis la mise en marche régulière (année 1893-1894)

Les gaz sortant des fours de grillage passent d'abord dans des chambres situées au-dessus des fours et y déposent les poussières entraînées; de là ils vont dans la tour de Glover, puis dans les chambres de plomb. Le rendement moyen d'une tonne de blende crue est de 826 kilogrammes d'acide sulfurique à 50°Bé.

Le type de four de grillage adopté à Villefranche a été créé par la Société de la Vieille-Montagne dans son usine d'Oberhausen. Il est très fréquemment usité aujourd'hui, avec diverses variantes, telles que l'addition d'une quatrième sole de grillage. L'utilisation de l'acide sulfureux pour la fabrication de l'acide sulfurique s'impose de plus en plus aujourd'hui ; ses avantages sont tels que la Société de la

Vieille-Montagne s'est décidée à substituer les fours à moufle aux fours à feu nu qu'elle avait primitivement installés dans son usine de Baelen-Wezel (Campine belge), créée, en 1889, spécialement pour le grillage des blendes.

Distillation du zinc. — Une fois les minerais de zinc ramenés à l'état d'oxyde, par la calcination ou par le grillage, ils sont mélangés avec du charbon anthraciteux menu et soumis à une distillation réductrice en vases clos. Cette formule de traitement est évidemment assez imparfaite ; elle donne une production journalière relativement peu importante par rapport au volume des appareils employés et entraîne de fortes consommations de combustible, de produits réfractaires et de main-d'œuvre. Aussi de nombreuses tentatives ont elles été faites en vue d'obtenir la réduction des minerais de zinc au four à cuve. Elles ont constamment échoué jusqu'ici et semblent avoir peu de chances d'aboutir à un résultat favorable, étant donné d'une part que la température à laquelle la réduction de l'oxyde de zinc par le carbone commence à se manifester est à peine inférieure au point d'ébullition du métal sous la pression atmosphérique, et que, d'autre part, les vapeurs de zinc se réoxydent au cours de leur condensation, si le milieu gazeux ambiant contient une proportion d'acide carbonique supérieure à quelques millièmes.

De ces deux phénomènes résulte une véritable impossibilité pratique d'obtenir au four à cuve autre chose qu'une poussière de zinc partiellement oxydée, qui ne peut-être ramenée à l'état de zinc en lingots que par une deuxième distillation. Cette impossibilité semble actuellement bien établie ; aussi les tentatives de production directe du zinc au four à cuve ont elles été relativement peu nombreuses depuis une dizaine d'années.

Les seuls progrès réalisés pendant cette période ont été des progrès de détail, moins nombreux et moins importants que pendant les précédentes périodes décennales. Les principales améliorations apportées à la distillation du zinc depuis une trentaine d'années sont la fabrication mécanique des creusets ou moufles et le chauffage au gaz avec récupération plus ou moins complète de la chaleur. La première est adoptée aujourd'hui dans toutes les usines de l'Europe occidentale, généralement sous la forme d'un étirage à la presse hydraulique, suivant le système Dor. Ce mode de fabrication, breveté en 1872, permet d'obtenir des pâtes absolument compactes, présentant une résistance à la corrosion bien supérieure à celle des pâtes moulées à la main, et d'employer pour la fabrication de ces pâtes des mélanges moins chers que ceux que l'on employait autrefois. L'augmentation de résistance des creusets, due au changement de mode de fabrication, a permis de traiter des mélanges plus plombeux ou plus ferrugineux et d'utiliser par conséquent des minerais que l'on considérait autrefois comme impossibles à traiter.

Les usines du groupe silésien n'ont fait jusqu'ici qu'une application très restreinte de la presse Dor ; estimant que cet appareil ne pouvait s'adapter à la fabrication des grands moufles, elles ont conservé en général la fabrication à la main, malgré tous ses inconvénients.

Au point de vue du chauffage, ces usines avaient pris, au contraire, une certaine avance sur la plupart des usines de l'Europe occidentale. Tous les fours silésiens, en effet, sont depuis longtemps chauffés au gaz ; un certain nombre d'entre eux sont même munis de régénérateurs Siemens. Un certain nombre d'usines belges, au contraire, conservent encore le chauffage direct, assuré par des grilles horizontales placées immédiatement au-dessus des fours. Néanmoins il faut reconnaître que de nombreuses usines occidentales sont entrées depuis longtemps dans la voie du progrès en ce qui concerne la récupération de la chaleur. C'est notamment le cas des deux usines de Münsterbusch et d'Eschweiler qui emploient, depuis longtemps déjà, l'une, des récupérateurs tubulaires, l'autre, des récupérateurs analogues, concurremment avec des empilages Siemens. Ce deuxième système de chauffage, appliqué avec circulation de la flamme suivant la longueur du four, comme en Silésie, paraît avoir actuellement une tendance marquée à se répandre dans les usines belges.

Les dispositions générales du four de réduction, abstraction du mode de chauffage, n'ont subi en Silésie aucune modification essentielle depuis 1833, époque à laquelle Knaut substitua au profil ogival des anciens moufles un profil surhaussé qui a été conservé depuis. Les fours à rangées multiples de creusets, d'un usage courant dans la région rhénane, sont encore l'exception dans le district silésien ; ils ne comportent que deux rangées superposées au lieu de trois.

En Belgique, certaines usines ont conservé les dispositions générales de l'ancien four liégeois, en substituant seulement aux creusets ronds des creusets surhaussés, de capacité plus forte, et en diminuant en conséquence le nombre des rangées horizontales. En même temps, elles remplaçaient l'ancienne grille à barreaux droits par une grille à gradins, assez profonde pour pouvoir fonctionner comme gazogène. Ce type de four liégeois perfectionné, désigné souvent sous le nom de four Dor, se rencontre en Belgique, dans les mines d'Ampsin, de Boom, de Sclaigneaux ; en France, dans celles de Saint-Amand (Nord) ; il peut donner d'excellents résultats au point de vue du rendement en zinc, avec des consommations de combustible moyennement élevées, mais il exige un personnel très exercé.

Un type analogue, mais à gazogène indépendant et muni d'un plus grand nombre de rangées de creusets, fonctionne à l'usine de Corphalie, et y donne des résultats analogues.

Le type à deux devantures réunies sous une voûte unique, avec renversement du sens de circulation des flammes au passage sous cette voûte, est usité à Angleur, à Auby et à Ougrée. Il nécessite l'emploi d'une chauffe gazogène, placée soit immédiatement au-dessous de la première devanture, soit en dehors de la halle (Ougrée) ; la combustion des gaz s'effectue comme dans le four Dor, au moyen d'admissions d'air ménagées dans la paroi médiane, le plus souvent à la base de la première devanture et au haut de la deuxième.

Ce modèle de four, moins simple peut être que le four Dor et moins susceptible de donner des rendements élevés entre les mains d'un personnel de choix, se prête mieux au contraire à l'obtention de résultats satisfaisants entre les mains d'un personnel de qualité moyenne. Le réglage du four dépend en effet exclusivement du surveillant, les ouvriers n'ayant plus à se préoccuper que de la partie matérielle

de leur tâche. Mais il faut reconnaître que la régularité du chauffage est assez difficile à assurer, à cause de la longueur de parcours de la flamme.

La même objection s'applique aux fours liégeois munis de régénérateurs Siemens tels que la Société de la Campine belge les a expérimentés dans son usine de Budel.

La récupération par inversion est peu compatible avec les conditions de chauffage des fours liégeois, qui comportent un long parcours pour les flammes ; elle s'adapte bien, au contraire, au chauffage des fours de type mixte, usités dans la région rhénane.

Ces fours, dérivés du type silésien par la substitution de rangées superposées de petits moufles à la rangée unique de grands moufles, paraissent constituer le modèle de four à zinc présentant les proportions les plus convenables pour atténuer les pertes de chaleur, et le mieux approprié à l'utilisation d'un personnel médiocrement expérimenté.

Créés à peu près simultanément, il y a une quarantaine d'années, à Eschweiler, près de Stolberg, et à Viviez (Aveyron), ils se sont répandus progressivement dans toute la région rhénane, en Belgique et en France. Ils sont parfois munis de grilles centrales, à barreaux droits, rappelant celles des anciens fours silésiens, mais le plus souvent ils sont chauffés au moyen de gazogènes indépendants, tantôt accolés au four, tantôt placés en dehors de la halle ; ils possèdent généralement des récupérateurs de chaleur.

La Société de la Vieille-Montagne emploie ce type, mais avec un système assez sommaire de récupération de chaleur, à Valentin-Cocq et à Flône, à Oberhausen et à Viviez.

Les usines de Münsterbusch (Société de Stolberg-Westphalie) et de Noyelles-Godault (Société de Malfidano) ont complété le type primitif par l'adjonction de véritables récupérateurs, à circulation continue ; celles de Neerpelt et de Prayon, par celle de régénérateurs Siemens. Il semble que ces deux variantes concilient d'une manière satisfaisante les conditions un peu contradictoires auxquelles doivent satisfaire les fours à zinc.

Le type rhénan ne s'est pas introduit jusqu'ici aux Etats-Unis, où se rencontre exclusivement le type liégeois, profondément modifié, il est vrai, dans certaines usines, en vue de son adaptation au chauffage au gaz. Le gaz employé est parfois le gaz naturel, comme dans le district d'Iola (Kansas); d'autres fois, il est obtenu au moyen de gazogènes. Pour assurer sa combustion complète, on le fait souvent circuler dans le sens de la longueur des fours, longueur qui devient considérable quand chaque rangée comporte, par exemple, 60 creusets juxtaposés. Pour assurer la régularité du chauffage, il faut avoir recours à des admissions successives d'air, parfois même de gaz combustible. La conduite de l'appareil doit être très difficile et l'on est amené à se demander s'il ne vaudrait pas mieux adopter le type rhénan qui se prête tout aussi bien à un pareil agrandissement de dimensions avec de moindres complications de chauffage. L'exposition des Etats-Unis dans la Classe 64 ne fournissait aucune indication sur les conditions techniques et économiques du fonctionnement de l'industrie du zinc dans ce pays.

Parmi les représentants de cette industrie en Europe, il convient de citer en première ligne la Société de la Vieille-Montagne, dont l'exposition était des plus intéressantes. On y rencontrait en effet non seulement une série complète d'échantillons des minerais exploités par la Société et des produits obtenus par elle, mais encore des vues pittoresques de ses mines et usines, des données numériques sur le développement progressif de son industrie et des indications sur l'importance des institutions philanthrophiques créées par la Société en faveur de son personnel. Cette dernière partie de l'exposition de la Vieille-Montagne échappe à notre examen.

Personne n'ignore à quel point l'histoire de la Société de la Vieille-Montagne est liée à celle du développement de la métallurgie du zinc dans l'Europe occidentale. Au moment où Dony obtint (24 mars 1806) la concession du puissant gîte calaminaire de Moresnet, exploité de temps immémorial pour la fabrication du laiton, l'industrie du zinc ne fonctionnait régulièrement que dans un seul district européen, celui de Bristol, où elle avait été importée de la Chine, semble-t-il, vers le milieu du XVIII[e] siècle et où l'on appliquait une méthode *per descensum*, tenue rigoureusement secrète. La métallurgie silésienne en était encore à ses premiers tâtonnements ; c'est vers 1815 seulement qu'elle devait arriver à une formule définitive. Dony était donc obligé, pour satisfaire à l'article du cahier des charges de sa concession l'obligeant à extraire de la calamine du zinc métallique, de créer un type de four à zinc sans pouvoir profiter utilement de l'expérience déjà acquise dans d'autres districts européens. Nous ne possédons malheureusement aucun document qui permette de rétablir l'historique de ses tentatives ; il paraît difficile, en effet, de considérer comme authentique la légende du pot à fleurs qui aurait servi, dit-on, de prototype au tube conique usité comme condenseur dans la méthode belge. En réalité, il semble, d'après le texte même du brevet pris par Dony, le 7 décembre 1809, que cet inventeur ait suivi d'abord une voie analogue à celle qui a conduit à la création de la méthode silésienne. C'est plus tard seulement que ces recherches ont pris une autre direction ; d'après les indications fournies par Hollunder, il est certain que des fours liégeois possédant déjà tous leurs éléments caractéristiques fonctionnaient en 1818, au moment où Dony cédait son entreprise à Dominique Mosselmann, mais l'évolution du procédé, entre 1809 et 1818, reste impossible à reconstituer.

Le modèle de four belge à 16 creusets, tel qu'il fonctionnait en 1818 dans l'usine de Saint-Léonard, laissait sans doute beaucoup à désirer au point de vue de la régularité de marche et de l'économie de fabrication, car Mosselmann, ne tira, semble-t-il, que peu de profit de son industrie. A sa mort, survenue en 1837, son entreprise fut transformée en Société anonyme au capital de 7 millions de francs, divisé en 7 000 actions de 1 000 francs chacune ; c'était la Société de la Vieille-Montagne.

Depuis cette époque, le développement des affaires de cette Société a suivi une progression constante dont les chiffres ci-dessous peuvent donner une idée :

Années	Production en tonnes			Années	Production en tonnes		
	Minerai	Zinc brut	Zinc laminé		Minerai	Zinc brut	Zinc laminé
1837	11 984	1 833	268	1879	71 746	43 750	41 882
1849	31 425	7 844	5 536	1889	85 406	55 205	50 173
1859	42 506	24 998	20 327	1899	135 804	69 672	58 369
1869	69 813	43 037	28 216				

Depuis son origine jusqu'à la fin de 1899 la Société a produit 2 095 985 tonnes de zinc ; sur son capital initial, porté à 9 millions de francs en 1853 par les fusions avec les Sociétés de la Prusse rhénane, de Valentin Cocq et de la Meuse, elle a distribué en moyenne depuis l'origine 23 % à ses actionnaires tout en opérant des amortissements qui se sont élevés à 54 944 741 fr. 47

De pareils résultats n'ont pu être obtenus que par une administration active, méthodique et prudente, ayant pour préocupation constante l'avenir de l'affaire. Aujourd'hui la Vieille-Montagne possède en Belgique trois usines à zinc. celles d'Angleur, de Valentin-Cocq et de Flône (celle de Saint-Léonard ayant été démolie en 1880) ; en Allemagne, l'usine de Borbeck ; en France, celle de Viviez. Elle grille les blendes à Flône et à Baelen-Wezel (Belgique) ainsi qu'à Oberhausen (Allemagne), lamine le zinc dans cette dernière usine ainsi qu'à Angleur et Tilff (Belgique), à Bray, Dangu, Penchot et Haulmont (France) et fabrique du blanc de zinc à Valentin Cocq (Belgique) ainsi qu'à Levallois-Perret (France). A ses usines de laminage sont adjoints des ateliers spéciaux de zinguerie, où se fabriquent notamment les feuilles en forme d'ardoises dont la Vieille-Montagne a propagé activement l'emploi.

Pour alimenter régulièrement un pareil groupe d'usines métallurgiques, il fallait s'assurer un approvisionnement considérable de minerais. Le gîte de Moresnet malgré son énorme importance, ne pouvait y suffire indéfiniment ; il a été épuisé il y a une vingtaine d'années, après avoir fourni plus de 2 200 000 tonnes de minerai. La concession de Moresnet renferme. en dehors du gîte principal, de nombreux gisements zincifères dont un certain nombre ont été mis en exploitation, grâce aux recherches méthodiques entreprises par la Société. Celui de Fossey a fourni une quantité importante de calamine d'une pureté équivalente à celle du grand gîte Moresnet ; ceux de Schmalgraf, d'Eschbroich et de Mutzhagen produisent de belles blendes à texture zonée, un peu plombifères.

La Société de la Vieille-Montagne ne devait pas borner son activité minière à l'exploitation de la concession Moresnet. Dès 1857, elle achetait en Suède les importants gisements blendeux d'Ammeberg ; elle a acquis depuis les gîtes blendeux non moins importants de Lüderich, Castor et Silbersand, dans le district de Bensberg, de nombreux gîtes calaminaires en Sardaigne et dans les environs de Bergame, les concessions de Roussen et Saint-Laurent-le-Minier en France, du Hammam et de l'Ouarsenis en Algérie, de Djebba et El Akhouat en Tunisie, quelques gîtes d'importance secondaire en Espagne, enfin, à une époque relativement récente, d'importantes exploitations de blende dans le district de Nenthead (nord de l'Angleterre).

Les calamines produites dans les diverses exploitations de la Société sont ordinairement calcinées sur place ; les blendes, au contraire, sont expédiées à l'état cru et grillées à Oberhausen, à Flône ou dans le grand établissement que la Société a créé en 1889 à Baelen-Wezel. Les minerais calcinés ou grillés sont ensuite répartis entre les diverses usines de distillation.

Parmi ces usines, une seule, celle d'Angleur, applique encore l'ancienne méthode belge, transformée par l'addition de chauffes gazogènes et le passage successif des flammes dans deux compartiments accolés. Les grands fours qu'on y emploie, à double devanture et à chauffe gazogène, recevant deux cents creusets, travaillant par périodes de vingt-quatre heures et produisant 2 600 à 2 800 kilogrammes de zinc par jour. diffèrent radicalement des petits fours à 16 creusets qui fonctionnaient à l'origine dans l'usine de Saint-Léonard.

Les autres usines de la Vieille-Montagne emploient les fours mixtes, à trois rangées de grands creusets, qui semblent destinés à devenir le type prédominant dans les usines à zinc.

Ceux de Flône et de Valentin-Cocq ont conservé le chauffage direct, avec grilles à barreaux droits, ceux de Borbeck et de Viviez sont munis de gazogènes indépendants. Il semble que cette deuxième disposition présente surtout des avantages au point de vue de la commodité du travail et de la facilité qu'elle donne pour employer un personnel moins expérimenté, sans procurer d'ailleurs d'économie bien sensible sur la consommation de combustible. A Viviez, où le combustible employé est de qualité fort médiocre, on a dû souffler les gazogènes pour assurer aux fours une marche régulière.

La Société de la Vieille-Montagne fabrique tous les produits réfractaires destinés à l'approvisionnement de ses usines. Elle a aménagé dans ses divers établissements, cette fabrication de telle manière que la production de poussières soit réduite au minimum. A Angleur. elle emploie pour la fabrication des creusets le système par forage, installé par M. Vapart. ancien directeur de l'usine. Partout ailleurs, elle a adopté la presse Dor, qui fournit des produits plus denses et s'adapte plus facilement à la fabrication des creusets elliptiques.

Outre le zinc de qualité courante. la Vieille-Montagne fabrique des marques spéciales par distillation fractionnée, à basse température de minerais très purs déjà par eux-mêmes. Depuis longtemps, elle a fait apprécier par les consommateurs ses zincs d'art qui servent de matière première à une fabrication artistique dont l'Exposition présentait de remarquables spécimens.

A une époque plus récente, elle a cherché à produire couramment un métal plus pur encore, de qualité équivalente à celui des usines américaines de Bertha, Bergenport, ces derniers obtenus avec des minerais de Franklin (New-Jersey), à base de zincite et de willémite. Elle a obtenu, avec les

mêmes matières premières, des produits aussi purs, ne tenant qu'un demi-millième au plus de corps étrangers et employés couramment aujourd'hui par l'Administration française de la guerre.

La Société de la Vieille-Montagne vend fort peu de zinc brut en dehors de ses marques spéciales ; elle transforme la plus grande partie de sa production en laminé ou en blanc de zinc.

L'industrie du laminage du zinc n'a réalisé aucun progrès important dans ces dernières années. La Société la pratique au moyen d'un outillage puissant et perfectionné ; elle transforme une partie notable de sa production en ardoises de zinc, de forme ordinaire ou en losange, en feuilles à double nervure (système Baillot), en tuiles de zinc agrafées servant à obtenir des couvertures économiques, en zinc cannelé ou ondulé, etc.

Elle fabrique une foule d'articles spéciaux, tels que lingots ou bandes de zinc destinées à empêcher l'adhérence des incrustations dans les chaudières, éléments de piles, disques pour cyanuration, clous de zinc pour fixer les doublages en zinc pour navires, fils de zinc, feuilles perforées, feuilles à satiner les papiers, plaques pour impressions zincographiques, etc.

Elle transforme, par combustion directe, une quantité importante de zinc brut en blanc de zinc, de qualité supérieure à celui produit en Amérique par le procédé Wetherill.

Son *blanc de neige* est obtenu exclusivement avec le zinc provenant du minerai de Moresnet ; en brûlant des zincs plus ordinaires, elle obtient des produits de qualité courante. Les déchets de fabrication fournissent un produit connu sous le nom de gris-pierre qui sert principalement à la fabrication d'un ciment à l'oxychlorure de zinc.

La Société de la Vieille Montagne a fait beaucoup pour propager l'emploi du blanc de zinc en peinture et notamment pour faire ressortir les avantages de cet emploi au point de vue hygiénique. Elle livre couramment au commerce le blanc broyé à l'huile et absolument exempt de tout corps étranger, tel que le sulfate de baryte.

La Compagnie royale asturienne est de création plus récente que la Société de la Vieille-Montagne, du moins sous sa forme définitive. Son origine première remonte bien, il est vrai, à 1833, mais son objet unique était l'exploitation de la houille. C'est en 1853 seulement qu'a été constituée en Belgique la Société anonyme actuelle dont le capital, porté progressivement à 6 millions de francs, a aujourd'hui dans le bilan, sa contre-partie en réserves, après amortissement complet des immobilisations. La Compagnie royale asturienne a donc obtenu des résultats financiers au moins équivalents à ceux réalisés par la Société de la Vieille-Montagne.

C'est le gîte calaminaire de Réocin (Asturies) qui a joué, dans le développement de la Compagnie asturienne, le même rôle que celui de Moresnet à l'origine de la Société la Vieille-Montagne. Les autres gisements zincifères exploités par la Compagnie dans les provinces de Santander et de Guipuzcoa n'ont eu qu'une importance relativement secondaire

A une époque beaucoup plus récente depuis une dizaine d'années environ, la Compagnie asturienne a élargi le cercle de son activité minière ; elle possède aujourd'hui la concession de Menglon dans la Drôme et les mines de zinc et de plomb de Sidi-Ahmed en Tunisie. Elle exploite en outre des mines de plomb en Espagne, dans la province de Jaen

Pendant une quinzaine d'années, à partir de son origine, la Compagnie avait vendu la plus grande partie de la calamine qu'elle produisait ; elle ne pouvait, en effet, en traiter qu'une fraction assez faible dans son usine à zinc d'Avilès (Asturies) créée en 1854. En 1868, elle se décida à installer à Auby, près de Douai, une grande usine destinée à alimenter de zinc le marché français. Cette usine avait été primitivement munie de fours liégeois avec régénérateurs Siemens ; le fonctionnement de ces appareils donna lieu à des difficultés qui auraient peut-être pu être surmontées moyennant quelques modifications de détail. La Compagnie préféra procéder à une transformation radicale, qui a été l'origine du type des fours à double devanture et à tirage renversé, qu'elle emploie encore aujourd'hui. L'usine d'Auby est actuellement une des plus importantes de l'Europe au point de vue de la production du zinc brut : elle a produit 19 400 tonnes de ce métal en 1899 et en a transformé 13 048 en zinc laminé.

Cette usine comprend, outre ses fours de distillation, un atelier de préparation mécanique des minerais, un atelier de grillage des blendes avec fabrication d'acide sulfurique, un four à manche pour traitement des minerais plombeux, un laminoir à plomb et une presse à tuyaux.

L'usine d'Avilès (Asturies) a produit 6 328 tonnes de zinc brut en 1899 ; elle en a converti 2 335 en laminé. L'usine a plomb de Renteria, près Saint-Sébastien, à déjà été mentionnée dans un autre chapitre.

L'élément caractéristique de la Compagnie asturienne était un panorama de l'usine d'Auby, encadré d'un système d'arcs et de pylônes formés par un assemblage de métaux brut et façonnés provenant de ses usines. En avant se trouvaient des échantillons variés de minerais, de lingots de zinc de toutes qualités, depuis le zinc pour laminage ou pour galvanisation jusqu'au zinc d'art ou au zinc pour laiton à cartouches, des feuilles d'épaisseurs et de dimensions variées, soit à l'état naturel, soit nickelées, cuivrées ou même dorées ; enfin des ardoises de zinc et autres produits façonnés. L'industrie du plomb était représentée par des saumons raffinés ; des saumons de plomb antimonieux, des feuilles ayant jusqu'à 3 mètres de largeur avec une épaisseur d'un demi-millimètre à 10 millimètres, des tuyaux de plomb variés, enfin des barres d'argent fin.

Un grand prix a été décerné par le Jury de la Classe 64 à la Compagnie royale asturienne.

La Société anonyme des mines de Malfidano, dont le siège social est à Paris, est moins ancienne que la Société de la Vieille-Montagne et même que la Compagnie asturienne ; son existence ne remonte en effet qu'à l'année 1868. Pendant la période s'étendant de sa fondation au 31 janvier 1900 elle a distribué à ses actionnaires 15 % en moyenne de son capital initial, tout en leur remboursant 8 295 000 francs sur ce capital, qui s'élevait primitivement à 12 500 000 francs. Sur 50 000 actions actuelles résultant du dédoublement des 25 000 actions initiales, 32 380 sont donc des actions de jouissance.

La métallurgie n'a contribué que pour une faible part à l'obtention de ces résultats. Jusqu'en 1893,

la Société de Malfidano s'était bornée à exploiter d'une manière intensive les puissants gîtes calaminaires qu'elle possédait en Sardaigne, dans le district d'Iglesias, et accessoirement quelques mines de plomb dans le même district. Elle a accru depuis son domaine minier par l'obtention ou l'amodiation de deux concessions de blende et galène situées en France.

Mais la principale modification apportée dans son fonctionnement a été la création de l'usine de Noyelles-Godault (Pas-de-Calais), sur un terrain d'une quarantaine d'hectares, situé sur le canal de la Haute-Deûle et raccordé par une voie ferrée de 3 kilomètres avec l'embranchement des mines de Dourges, aboutissant à la station d'Hénin-Liétard. Cet emplacement, situé sur le terrain houiller, présentait les conditions les plus favorables au point de vue du transport des minerais : il était d'ailleurs assez vaste pour suffire à tous les développements futurs de l'usine.

La construction de l'usine à zinc a été commencée le 26 janvier 1894 ; le 22 décembre de la même année, on mettait à feu les premiers fours. Après quelques essais, on adopta le type rhénan, à récupérateurs tubulaires, comportant 240 creusets par four, c'est-à-dire permettant de traiter par appareil et par an 2 000 tonnes de minerai de composition normale. L'usine comprend 11 fours ou massifs, dont 9 du type précédent et 2 du type belge.

Ces appareils sont placés dans une halle métallique de 182 mètres de longueur, de 18 mètres de portée et de 10 mètres de hauteur. L'étage inférieur, établi au niveau du sol naturel, sert à assurer le décrassage des grilles et l'enlèvement des résidus de distillation ; l'étage supérieur constitue le niveau de travail.

Cette installation, faite en une seule fois, sur un plan systématique, aurait pu donner d'excellents résultats si des causes d'ordre non technique n'étaient venues gêner son fonctionnement normal.

Les aménagements accessoires de l'usine de Noyelles-Goldault comprennent :

1° Un atelier de broyage des minerais et de préparation des mélanges pour les fours ;

2° Un atelier de fabrication des creusets et autres produits réfractaires ;

3° Un atelier de réparations ;

4° Un atelier de préparation mécanique, pratiquant à la fois le lavage des résidus de creusets, pour en retirer le plomb et l'argent, et celui des résidus de foyer pour en retirer les escarbilles. Celles-ci sont utilisées pour le chauffage des séchoirs de l'atelier de produits réfractaires et des bureaux de l'usine.

Les produits concentrés provenant du lavage des résidus de creusets vont à l'usine à plomb, dont il a été fait mention dans un autre chapitre.

L'usine de Noyelles-Godault renferme une installation de fabrication directe du blanc de zinc par le procédé Wetherill, la seule qui existe en France. Cette installation a été faite en 1897, spécialement en vue de tirer parti des minerais très ferrugineux, mais à peu près exempts de plomb, que la Société exploite à Baueddu (Sardaigne). Elle pourrait produire annuellement un millier de tonnes de blanc de zinc, mais sa plus forte production a été de 605 tonnes, en 1899. Le peu d'élévation de ce chiffre tient surtout aux difficultés que rencontre, en Europe, l'écoulement du blanc de zinc obtenu par le procédé direct, à raison des exigences des consommateurs en ce qui concerne la qualité.

La production de l'usine de Noyelles-Godault en zinc brut est restée également, pour des raisons diverses, bien au-dessous du chiffre prévu lors de la création de cet établissement. Son maximum a été de 5 507 tonnes en 1899-1900 ; elle a diminué sensiblement depuis cette époque.

La qualité des produits obtenus avec les minerais de Malfidano est d'ailleurs satisfaisante, ainsi qu'on pouvait s'en rendre compte par l'examen des éléments décoratifs entrant dans l'élégante exposition de la Société, notamment des spécimens de découpage, d'emboutissage et de moulage. Cette exposition était complétée par des échantillons variés de minerais, de blanc et de gris de zinc, ainsi que de produits de la métallurgie du plomb et de l'argent.

On a vu plus haut que la Société de Malfidano se trouvait hors concours.

La Société de Biache-Saint-Waast avait cherché surtout à mettre en évidence, dans son exposition, la puissance de l'outillage de ses usines de Biache ; cependant quelques échantillons de minerais et quelques plaques de zinc brut, figurant dans cette exposition, rappelaient que la Société possède à Ougrée, près Liège, une usine à zinc pouvant produire 4 500 tonnes par an.

Les fours employés à Ougrée sont des fours à double devanture, avec chauffage de la deuxième par tirage renversé.

Ces fours sont munis de gazogènes placés à l'extérieur de la halle, les gaz y sont brûlés au moyen d'une double admission d'air secondaire, opérée à la base de la première devanture et au sommet de la deuxième. L'usine d'Ougrée traite surtout des minerais à teneur relativement élevée ; elle fabrique une certaine proportion de zinc d'art.

Pour concentrer les résidus de distillation en vue de l'extraction du plomb, elle emploie une trieuse électro-magnétique du système Jaspar, permettant de traiter 20 tonnes de matières bruts en dix heures, avec une force motrice de 2 chevaux.

L'usine d'Ougrée possède une installation de fabrication de blanc de zinc par le procédé direct ; cette installation est inactive depuis plusieurs années.

Il était regrettable que l'industrie du zinc en Haute-Silésie ne fût pas représentée à l'Exposition. Ce district comprend des usines de premier ordre telles que celles de la Société silésienne (27 225 tonnes de zinc en 1899), des Héritiers von Giesche (25 175 tonnes), etc. On pouvait cependant se faire une idée, assez imparfaite, il est vrai, des conditions spéciales de fonctionnement de l'industrie du zinc en Silésie par l'étude des expositions de la Société de Sosnowice et de la Société minière franco-russe, situées de l'autre côté de la frontière russe, mais fonctionnant l'une et l'autre dans des conditions économiques assez peu différentes de celles des usines silésiennes.

Fondée le 11 mai 1890, la Société anonyme (russe) des charbonnages, mines et usines de Sosnowice a un capital de 26 millions de francs, soit, 9 750 000 roubles, représenté par 52 000 actions de 500 francs.

Elle a en outre une dette de 20 millions de francs, en obligations de 500 francs remboursables au pair, en trente-deux ans. C'est une affaire considérable dont l'objet principal est l'exploitation de 35 concessions houillères, occupant 6500 hectares et produisant actuellement 1 500 000 tonnes de houille par an. L'utilisation de ses 21 concessions de zinc et de plomb, représentant une surface totale de 4 160 hectares et produisant annuellement 20 000 tonnes de calamine, est pour cette Société un élément relativement secondaire. Elle se fait jusqu'ici, dans le seul district de Boleslaw, par galeries d'écoulement ; les concessions que la Société possède près de Slawkow restent inexploitées.

Le minerai est extrait de la dolomie triasique ; il se compose principalement de veines de calamine, cimentant un conglomérat dolomitique et, accessoirement, de mouches de blende avec un peu de galène. Jusqu'ici les minerais trop riches en plomb sont restés inutilisés à cause de la corrosion intense qu'ils font subir aux moufles. On va monter une laverie pour séparer la calamine et la blende de la galène qui sera utilisée séparément.

Les minerais actuels ne tiennent en moyenne que 15 % de zinc ; ils sont traités à l'usine Pauline, située près de Dombrowa. Cette usine possède 22 fours de réduction recevant chacun 36 moufles dont la charge est de 100 kilogrammes de calamine crue. Les fours sont chauffés au moyen de gazogènes situés en dehors de la halle ; ils comportent des soles annexes servant à la calcination du minerai au moyen des flammes perdues.

La durée de distillation des charges est de vingt-quatre heures ; l'écart au traitement semble être assez voisin du quart de la teneur. La production annuelle est de 2 500 tonnes de zinc brut pour un personnel de 300 ouvriers.

La Société possède à Sosnowice une autre usine qui comprend un atelier de laminage et un atelier de fabrication de blanc de zinc. Le premier se compose simplement d'un four de refonte du zinc brut, d'un train dégrossisseur et d'un finisseur avec les accessoires nécessaires, cisailles, etc. Il emploie 70 ouvriers et peut produire annuellement 3 000 tonnes de laminé.

La fabrique de blanc de zinc possède un seul four à 16 moufles, chauffé par deux gazogènes. On brûle dans les moufles du zinc brut des alliages ferreux (dits mattes) provenant de la galvanisation du fer et d'autres déchets analogues. La combustion se fait, suivant la formule usuelle, au moyen d'air chauffé par son passage à travers un feu de coke et chargé en même temps d'une certaine proportion d'acide carbonique. Les produits de l'oxydation vont se déposer dans de grandes chambres ; on en fait trois catégories, le blanc n° 0, le blanc n° 1 et le gris de zinc, et on les emballe en barils de 50 kilogrammes.

La production annuelle pourrait atteindre 2 000 tonnes par an ; elle est toujours restée notablement au-dessous de ce chiffre, à cause de la difficulté qu'on éprouve à l'écouler.

La Société des charbonnages de Sosnowice n'exposait pas dans la Classe 64.

La Société minière franco-russe exploite à Boleslaw des concessions voisines de celles de la Société de Sosnowice et situées au même niveau géologique : elle en exploite également à Olkusch, à quelques kilomètres plus à l'Est. Elle produit annuellement 24 000 à 25 000 tonnes de minerais tenant en moyenne 20 % de zinc et les traite dans son usine de Bendzin.

Cette usine renferme 22 fours silésiens à 40 moufles, chauffés au moyen de gazogènes extérieurs et munis chacun de deux brûleurs. Les moufles ont les proportions usitées en Silésie, c'est-à-dire une largeur intérieure de 0 m. 15 avec une longueur de 1 m. 53 et une hauteur de 0 m. 54 ; ils reçoivent des charges de 100 kilogrammes de minerai cru avec 25 kilogrammes de charbon de réduction. L'écart au rendement est de 25 à 28 %. La production de zinc brut a été de 3 200 tonnes environ en 1899 ; elle pourra être notablement augmentée lorsqu'on aura terminé l'aménagement définitif de l'usine Constantin, où la construction de 12 fours à 40 moufles a été entreprise en se réservant la possibilité de doubler ce nombre.

La Société minière franco-russe ne pratique pas le laminage. Elle a obtenu une mention honorable.

Laminage du zinc. — La plupart des grandes sociétés qui produisent du zinc brut laminent tout ou une partie de leur production ; il en est notamment ainsi pour la Société de la Vieille-Montagne, la Compagnie royale asturienne, la Société de Biache-Saint-Waast et la Société Sosnowice. Mais l'industrie du laminage du zinc est pratiquée également par des usines spéciales achetant le métal brut qui leur sert de matière première. Deux de ces usines étaient représentées à l'Exposition : la Société métallurgique des laminoirs de l'Est (France) et la Société anonyme des laminoirs de zinc, à Vácz (Hongrie).

La Société métallurgique des laminoirs de l'Est est de création récente ; elle a été fondée le 6 décembre 1898, à Roubaix, où se trouve son siège social. Elle a pour objet le traitement et le laminage du plomb et du zinc, mais plus particulièrement de ce dernier métal, autant du moins qu'on pouvait en juger par les produits exposés, comprenant exclusivement des zincs laminés de dimensions diverses.

L'usine de la Société se trouve à Phade-Monthermé (Ardennes) ; elle dispose d'une force hydraulique de 320 chevaux. Elle occupe une surface totale de 25 hectares dont 5 000 mètres carrés occupés par des bâtiments. Son outillage se compose d'un four de refonte, d'une capacité de 40 tonnes, d'un train dégrossisseur et de deux finisseurs, enfin de cisailles diverses ; il peut produire annuellement 4 000 tonnes de laminé. Il est conduit par une turbine de 200 chevaux.

L'usine possède en outre un outillage destiné à assurer une transformation plus avancée des produits. Cet outillage comprend des machines à plier et à rouler, des cisailles à disques, etc. ; il est actionné par une turbine de 80 chevaux. Une autre turbine, de 40 chevaux, assure l'éclairage des usines.

Cinquante-deux maisons ouvrières, confortablement aménagées, permettent de loger tout le personnel.

La Société anonyme des laminoirs de zinc à Vácz (Hongrie) avait présenté quelques spécimens de zinc laminé, faisant resortir une bonne fabrication. Elle a obtenu une mention honorable.

(*A Suivre*).

Emploi des minerais de fer magnétiques, pauvres en phosphore

Par **P. R., M. R.**

(*Stahl und Eisen*, 1903, 239.)

En ce qui concerne l'emploi des minerais de fer magnétiques dans le haut-fourneau, il existe parmi les métallurgistes l'opinion générale que cet emploi entraîne certains inconvénients. Ces inconvénients se rapportent à la réductibilité, à la consommation de coke qui est augmentée et à la difficulté d'introduire du graphite et du silicium dans le métal obtenu. En outre, certains métallurgistes redoutent d'obtenir un métal renfermant plus de soufre qu il ne convient. Il n'est pas dans notre intention de mettre en doute l'exactitude des essais de laboratoire faits par le Prof. Akermann et relatifs à la réductibilité des minerais de fer (1) ; cependant les conditions du travail industriel ne sont pas exactement les mêmes et celui-ci conduit à des conclusions qui ne sont pas les mêmes que celles que l'on tire des expériences d'Akermann.

La réductibilité d'un minerai dépend, comme on le sait, de sa composition chimique et varie suivant que l'on se trouve en présence d'oxyde ferrique, d'oxyde ferreux, d'oxyde magnétique ou de silicates de fer. Pour opérer la réduction de ces deux dernières formes, le carbone solide est nécessaire L'oxyde ferreux doit être d'abord transformé en un degré d'oxydation plus élevé, lequel est très vraisemblablement identique avec l'oxyde magnétique ; il s'ensuit que les minerais renfermant de l'oxyde ferreux exigent également le carbone solide pour être réduits et entrer en réaction. Bien que ces données ne puissent être mises en doute, il est permis de penser que les conditions que l'on rencontre dans la pratique industrielle sont telles qu'elles enlèvent la plus grande partie de leur valeur, si ce n'est la totalité, à ces données scientifiques. Un minerai de fer à haute teneur employé seul, sans addition facilitant la scorification et avec un coke pauvre en cendres, serait inutilisable ; la marche du haut-fourneau serait trop sèche. Il est bien préférable de composer le lit de fusion de telle façon que le minerai magnétique forme au maximum 70 % de la charge totale. Si, par exemple, on veut enrichir une charge contenant beaucoup de minette et un peu de battitures par l'addition de minerai magnétique, de façon à obtenir une fonte de composition déterminée, on observera les changements suivants dans le mode de travail.

Etant donné son faible poids spécifique et sa faible teneur en fer, la charge normalement composée (minette et battiture) occupe un grand volume et fournit une abondante quantité de scorie, laquelle exige une assez grande quantité de coke pour sa fusion S'il n'est pas ajouté de minerai magnétique, le volume occupé par les matières premières, y compris l'excès de castine nécessaire, sera beaucoup plus grand que si cette addition est faite. Il s'ensuit qu'un même haut-fourneau chargé avec du minerai enrichi contiendra plus de charges que s'il est alimenté avec du minerai pauvre et que, par suite, sa production journalière sera plus élevée dans le premier cas. En supposant que dans l'unité de temps on introduise toujours la même quantité d'air et que, par conséquent, l'on brûle la même quantité de coke, il s'ensuivra que l'on brûlera ou fondra toujours le même nombre de charges, mais non le même volume de matières à traiter. Il découle que les matières introduites dans le haut-fourneau y demeurent un temps inversement proportionnel au volume de chaque charge et que, par suite, le temps pendant lequel elles sont exposées à l'action réductrice des gaz est variable.

En admettant même que le minerai magnétique ne soit pas mieux préparé à la réduction par un plus long séjour dans le haut-fourneau, il n'en est plus de même pour les minerais auxquels on l'a ajouté, car ceux-ci sont réductibles par l'action des gaz. En conséquence, ces derniers sont mieux préparés et plus profondément réduits par leur contact plus prolongé dans le haut-fourneau et il en résulte une économie de coke. On peut supposer que cette économie balance la dépense supplémentaire de ce même combustible théoriquement nécessaire pour réduire l'oxyde magnétique dans certains cas et que, dans d'autres cas, l'emploi de cet oxyde a pour conséquence une plus faible consommation de coke.

La question de la séparation du graphite et du silicium dans la fonte obtenue est en corrélation directe avec l'explication qui précède. Il n'est pas douteux que la fonte obtenue est d'autant plus riche en silicium et en graphite que les matières ont plus longtemps séjourné dans le haut-fourneau Si, dans le cas de l'oxyde magnétique employé seul, la fonte obtenue est trop pauvre en silicium et en graphite, cet inconvénient peut être corrigé par l'addition de minerais oxydés, lesquels ont pour effet d'augmenter le volume de chaque charge et, pour les raisons exposées à propos de la consommation de coke, de prolonger le séjour des matières dans le haut-fourneau. Ces considérations théoriques supposent naturellement que le nombre de charges effectuées en 24 heures est le même dans le cas du minerai magnétique riche que dans celui du minerai mixte.

La scorification du soufre n'offre aucune difficulté, même dans le cas d'un minerai contenant cet élément en forte proportion, car la conduite régulière d'un haut-fourneau au coke exige la présence d'une scorie suffisamment basique, laquelle fixe la presque totalité du soufre. D'après nous, la proportion de soufre que contient la fonte est bien plus une fonction de sa teneur en silicium qu'elle ne dépend de la proportion de soufre contenue dans le minerai Plus la température du haut-fourneau est élevée et plus la fonte obtenue est riche en silicium et, par suite, plus elle est pauvre en soufre. Dans le cas où l'on veut obtenir une fonte pauvre en silicium, comme c'est le cas des fontes de puddlage, il suffit d'abaisser la teneur en soufre par addition de manganèse. Les minerais magnétiques dont il est ici question renferment 0,1 à 0,25 % de soufre, teneur insignifiante lorsqu'il s'agit d'obtenir une hématite de bonne qualité. Les considérations théoriques qui précèdent amènent à conclure que l'on peut obtenir des fontes de bonne qualité et de composition normale par l'emploi d'un minerai riche en oxyde magnétique.

(1) *Stahl und Eisen*, 1883, p. 149.

La composition d'une hématite de bonne qualité est la suivante :

Silicium	2 à 3 1/2 %
Carbone	3 1/2 à 4 »
Manganèse	moins de 1 »
Soufre	» » 0,03 »
Phosphore	» » 0,1 »

Ces fontes sont d'autant plus estimées qu'elles renferment moins de phosphore et qu'elles sont, par suite, plus propres à un traitement ultérieur. Les minerais de fer les plus pauvres en phosphore sont seuls susceptibles d'être employés pour leur fabrication et les minerais magnétiques appartiennent incontestablement à cette catégorie. Les minerais de cette catégorie sont :

1° Les minerais de la Société Gellivara-Malmfältet, à Gellivara ;
2° Les minerais de même qualité de la société minière « Freja » à Koskullskulle, près Gellivara ;
3° Les minerais que fourniront sous peu les mines de Laponie, récemment mises en exploitation ;
4° Les minerais de la région centrale de la Suède, minerais qui n'ont été exploités que pour les besoins du pays lui-même jusqu'à ce jour.

Dans ce même journal on trouvera (1) tout une série d'articles sur les gisements de minerai de la Suède ; aussi nous semble-t-il superflu d'insister sur ce point.

Voici la composition des minerais cités ci-dessus :

	Freja A.	Kürunavara	Luossavara
Fe^3O^4	—	93,44	71,15
FeO	30,63	—	—
Fe^2O^3	64,20	1,62	25,32
MnO	0,15	0,26	0,26
CaO	0,40	0,80	0,30
MgO	0,35	0,51	0,22
Al^2O^3	0,44	0,89	0,56
P^2O^5	0,05	0,08	0,086
Résidu	3,86	—	—
SiO^2 dans résidu	2,02	1,95	1,85
Al^2O^3 »	0,84	—	—
Fe^2O^3 »	0,40	—	—
CaO »	0,50	—	—
MgO »	0,16	—	—
Fe total	69,04	68,80	69,23
Mn »	0,12	—	—
P »	0,02	0,004	0,037
S »	0,09	0,003	0,03

Les résultats obtenus par les usines Witkowitz avec des minerais magnétiques nous ont été gracieusement communiqués, ce qui nous permet d'appuyer les considérations théoriques qui précèdent par des exemples tirés de la pratique industrielle. Jusqu'à ces dernières années, on employait, à Witkowitz, des minerais d'Espagne pour la fabrication de la fonte dite hématite; depuis trois ans, ces minerais ont été remplacés par des minerais de la société « Freja », presque exempts de phosphore. Le mélange de minerai employé autrefois avait la composition qualitative et quantitative suivante (tableau I) :

TABLEAU I

	Kilos	Fe	P	Mn	Cu	SiO^2	Al^2O^3	CaO	MgO
Coke	2 300	27,6	1,84	0,92	0,23	117,3	78,2	28,9	12,6
Spath espagnol	1 300	729,2	0,13	13,26	—	141,0	29,9	16,9	48,1
Minerai de Freja	500	333.5	0,10	0,60	—	15,5	9,9	7,8	3,1
Minerai argileux	300	173,4	0,04	0,26	—	96,0	19,6	0,9	0,5
Résidus de pyrites	500	270,5	0,05	0,45	—	21,5	6,5	2,0	1,5
Castine	800	—	0,16	—	0,30	—	—	—	—
Poids total de minerai	2 600	1534,2	2,32	15,49	0,53	391,3	144,1	56,5	65,8

	Rendement
Fer	1 534
Manganèse	124
Carbone, silicium, phosphore	99
	1 757

Consommation de coke par tonne de fonte 1 310 kilogrammes.

(1) *Stahl und Eisen*, 1894, I, 357 ; 1895, I, 217 et II, 645 ; 1896, II, 1029 : 1898, II, 877 ; 1900, I, 477, 530 et 591.

La fonte obtenue présentait la composition moyenne suivante :

Silicium	2,4 à 3,2 %
Phosphore	0,14
Manganèse	0,80
Carbone total	3,80
Soufre	0,02
Cuivre	0,04

Pour se rendre nettement compte de l'influence des minerais de Suède sur la marche du four, la consommation de coke, la fixation de silicium et de graphite on employa, pendant une longue période de travail le lit de fusion suivant :

	Kilos	Fe	P	Mn	Cu	SiO^2	Al^2O^3	CaO	MgO
Coke	3 900	46,8	3,12	1,56	0,39	198,9	132,6	49,0	21,4
Cendres de pyrites	1 000	541,0	0,10	0,90	0,60	43,0	13,0	4,0	3,0
Minerai de Freja	3 150	2102,3	0,63	3,78	—	62,4	62,4	49,4	19,8
Minerai argileux	250	144,4	0,10	0,65	—	36,7	36,7	2,4	1,2
Castine	1 400	—	0,28	—	—	—	—	—	—
Minerai total	4 400	2834,5	4,23	6,89	6,89	244,7	244,7	104,8	45,4

	Rendement
Fer	2 835
Manganèse	5
Carbone, silicium, phosphore	170
	3 010

Consommation de coke par tonne de fonte : 1 295 kilogrammes.

Cette charge contient 71,96 % de son poids de minerais en oxyde magnétique ; autrement dit 74,1 % du fer contenu dans la charge proviennent du minerais de Suède. Le travail fut continué pendant plusieurs semaines dans ces conditions, en maintenant le même nombre de charges que précédemment et l'on obtint les résultats les plus favorables. Au lieu d'obtenir, comme on le redoutait, de la fonte trop pauvre en silicium, la teneur en cet élément fut plus élevée que lorsque l'on employait des minerais d'Espagne, ainsi que le prouvent les analyses suivantes, faites pendant le début de la campagne :

Silicium : 3,08-3,45-3,15-3,65-3 66-3,33-4,99-3,85-3,40-3,36-3,01-2,92-3,03 %, etc.

Comme ces teneurs étaient trop élevées étant donné que la fonte était destinée à des moulages en coquille, on employa par la suite l'air froid aux lieu et place de l'air chaud. Les chiffres suivants montrent que l'abaissement de la teneur en silicium fut réalisé comme on le désirait :

Silicium : 2,50-2,88-2,43-2,83-2,68-2,70-2,28-2,42-2,59-2,82-2,75-2,32-2,86-2,48-2,29-2,23-2,17-2,56-2,88-2,66-2,82 %, etc.

La proportion de carbone varia dans les limites suivantes :

Carbone total : 3,77-3,88-3,76-3,79-3,69-4,09-3,73-3,85-3,79-3,83-3,74-3,95 %, etc.

Pendant toute la durée de la fabrication, le chargement du haut-fourneau ne donna lieu à aucune difficulté ; il eût été très facile d'augmenter encore la production, laquelle avait déjà été augmentée par l'emploi de minerai plus riche.

En ce qui concerne la consommation de coke, ce qui précède montre qu'elle est restée sensiblement constante, elle a même été légèrement diminuée par l'emploi de l'oxyde magnétique, ce qui prouve qu'il n'y a pas lieu d'avoir d'appréhensions à ce sujet La marche du haut-fourneau ne subit aucune interruption pendant toute la durée des essais, contrairement à ce qui se produit lorsque l'on emploie d'autres minerais, il ne montra aucune tendance à s'obstruer. Etant donné le poids spécifique élevé des minerais magnétiques, le volume du coke prédomine de beaucoup, ce qui évite que les charges ne se tassent et semblent avoir une influence favorable sur la marche de l'opération. Pour éviter que le minerai magnétique, substance la plus dense, ne se sépare des autres constituants de la charge et ne s'accumule dans les parties inférieures, on eût soin de le concasser préalablement. D'ailleurs cette précaution est à recommander dans le cas de tous les minerais.

Le chef de fabrication remarqua que l'usure des moules devint moins rapide par l'emploi des minerais de Suède ; il est vraisemblable que d'autres causes ont contribué à occasionner cette économie.

Le résultat de ces essais a été d'abandonner complètement l'emploi des minerais espagnols dans les usines de Witkowitz. La fonte obtenue remplit toutes les conditions exigées et elle est employée pour la fabrication de plaques de blindage, de bouches à feu ainsi que pour celle d'aciers divers et de moulages d'acier en coquille.

VERRERIE. — CÉRAMIQUE. — CIMENT

Fabrication du verre d'aventurine vert, bleu et rouge.

Par **M. Alexander.**

(*Sprechsaal*, **1903**, 1484.)

Quoique de nos jours la fabrication du verre d'aventurine ait perdu le caractère particulièrement secret dont on l'entourait encore soigneusement il y a peu de temps, je crois pourtant que la fonte de verres semblables peut présenter encore de l'intérêt. Il y a quelques années, alors que la fabrication du verre marbré s'était installée accessoirement à côté de celle du verre à glace, la Société anonyme des Glaceries du Nord de la Russie à Saint-Pétersbourg (après que Saint-Gobain eût déjà fait des expériences dans la même direction) entreprit des recherches pour fabriquer l'aventurine verte, c'est-à-dire l'aventurine au chrome, et la travailler dans sa taillerie pour en faire des bibelots artistiques. On essaya toute une série de mélanges, et je citerai trois d'entre eux qui donneront une idée sur le résultat attendu. Le mélange qui a donné à un certain point de vue le plus beau vert d'aventurine était composé de la manière suivante :

Sable	250	kilogrammes
Soude	100	»
Craie	50	»
Minium	75	»
Bichromate de potassium	40	»
Potée	40	»

Une fois tous les constituants mélangés avec soin, la composition fut introduite dans les pots en même temps que la composition ordinaire pour verres à glaces. On avait choisi pour cela un vieux pot, parce que d'abord la fusion pouvait s'y faire aussi bien que dans un neuf, et en second lieu parce que dans le cas d'un échec complet de l'expérience, le pot n'aurait pu servir à la fonte de verre ordinaire, le dommage possible ne pouvait donc pas être très important.

Le résultat de cette fusion ne fut pas cependant ce que l'on attendait. La masse fondit extraordinairement difficilement, malgré sa teneur importante en matières fusibles, en même temps que des phénomènes inaccoutumés dans le verre de bonne qualité se manifestaient. Il se forma dans le pot comme une lessive dans laquelle flotteraient des corps solides ; ces derniers se réunissaient pour former une croûte à la surface lors du passage de la masse de l'état liquide à l'état pâteux. Lorsqu'on procéda à la coulée, le contenu du pot ne voulut pas sortir, mais il tomba rapidement sur les cylindres, et le long de la table, lorsque l'on eût percé la croûte supérieure Dans ce cas on avait plutôt l'impression qu'il s'agissait de la coulée d'un métal que de celle d'un verre ordinaire. Une fois le verre cylindré, porté dans le four à refroidir et refroidi, on le tailla et le polit, ce qui donna une belle plaque d'aventurine verte. La régularité de la formation cristalline laissait encore à désirer, car on remarquait çà et là comme des fragments de scories provenant, à ce qu'il semblait, des particules solides qui nageaient dans la masse. Ces taches affectaient toutes les formes possibles, mais montrant un faciès à arêtes vives. Leur couleur était blanc-verdâtre ; les cristaux précipités dans la masse étaient extraordinairement petits et très éparpillés. Il ne semblait possible d'extraire de la plaque un fragment irréprochable de 30 × 30 centimètres et l'on dut considérer ce premier essai, bon gré mal gré, comme manqué. Comme la précipitation était très abondante au point que toute la masse semblait formée exclusivement de cristaux accolés, on pensa à diminuer la teneur en bichromate de potassium et en potée, espérant ainsi que le résultat, s'il n'était pas tout à fait aussi beau, serait encore très analogue à celui donné par le premier essai. En second lieu, on pensait aussi qu'un pareil mélange devait fondre beaucoup mieux, aussi l'on prépara la composition :

Sable	250	kilogrammes
Soude	100	»
Craie	50	»
Minium	75	»
Bichromate de potassium	25	»
Potée	30	»

Après un mélangeage soigné, on opéra comme précédemment. La fusion alla un peu mieux, mais à la fin la masse se trouva encore parsemée de trop de corpuscules pierreux pour pouvoir être employable. En outre, il se produisait moins de cristaux dans toutes les parties de la masse, de sorte que le produit paraissait moins beau. Les cristaux étaient moins épais, plus petits et plus clairsemés que précédemment. En comparaison avec un échantillon du premier essai dans lequel les cristaux semblaient bien implantés profondément, on voyait que dans le second essai les cristaux étaient plus étendus

quoique toute la masse fut complètement traversée par eux. On fondit alors un troisième essai formé d'un mélange ayant la composition suivante :

Sable	250 kilogrammes
Soude	100 »
Craie	50 »
Minium	75 »
Bichromate de potassium	15 »
Potée	20 »

On versa la composition bien mélangée dans un pot. La masse fondit encore difficilement, mais notablement mieux que les autres mélanges. Le produit obtenu ne pût guère plus être considéré comme un verre d'aventurine, mais simplement comme un verre noir verdâtre, parsemé çà et là de petits cristaux. Quoique l'addition de bichromate de potassium et de potée ne puisse pas être taxée d'exagérée, on trouvait encore dans la masse des fragments pierreux, plus ou moins scoriformes. J'attribue cette anomalie dans le verre à la présence de bichromate de potassium, mais je fais remarquer que de pareilles séparations peuvent être favorisées par la présence d'un autre corps, le fer par exemple. On a fondu alors deux mélanges, dont l'un a donné un verre noir, l'autre un verre marbré noir :

	I	II
Sable	300 kilogrammes	300 kilogrammes
Soude	105 »	110 »
Craie	90 »	15 »
Manganèse	15 »	— »
Bichromate de potassium	10 »	16 »
Opaline	— »	135 »

Ces deux mélanges furent fondus par une glacerie belge. Le verre I se montra très mauvais, mais cela provenait non de la présence du bichromate de potassium et du manganèse, mais surtout d'une trop faible teneur en soude. Le II fondit très bien, mais pas aussi vite que lorsqu'il n'y avait pas de bichromate dans le mélange. Je ne pus remarquer aucune séparation cristalline, le chrome était complètement dissous dans la masse. J'enlevais alors 3 kilogrammes de bichromate de potassium au mélange II, et j'ajoutais par contre 10 kilogrammes d'oxyde de fer ou aussi de potée ; il se forma des cristaux, mais en petite quantité, et le verre fondit très mal. La masse s'aggloméra très vite et bouillonna en dégageant de vives vapeurs. Il se forma à la surface de la composition fondue une sorte de fiel. Venait-on à prendre au début de la fusion un essai avec une tige de fer, on remarquait que la tête avait une couleur jaune claire ou blanchâtre, elle était matte. On ne sentit rien en enfonçant la tige de fer dans le fiel de verre, qui était liquide comme de l'eau, mais ce dernier adhérait extraordinairement solidement au fer. En lavant à l'eau longuement et à fond la prise de matière, on remarquait enfin que la couleur jaune était entièrement enlevée par l'eau et que la masse paraissait seulement un peu verte et blanchâtre. Plus tard, quand régna une chaleur intense dans le four et quand la masse fût devenue déjà passablement liquide, la coloration jaunâtre sembla s'évanouir et se dissoudre complètement dans le verre. En fait, le verre montra une coloration plus ou moins verte, d'où l'on peut conclure que le chrome, en présence d'un verre fusible, peut entrer en combinaison, malgré tout, à haute température. J'ai maintenant essayé de fondre de l'aventurine verte en ajoutant à une quantité ordinaire du mélange une grosse quantité de bichromate de potassium. Le résultat que l'on obtint ne répondit pas à l'attente, car le verre n'était pas assez épais, mais tout à fait irrégulier dans sa coloration verte et il renfermait à côté d'un excès relativement faible de bichromate une grande quantité de particules pierreuses. Il est beaucoup mieux de laisser de côté la potée et de la remplacer par du manganèse. Comme dans le mélange ci-dessous :

Sable	100 kilogrammes
Soude	35 »
Craie	15 »
Minium	15 »
Bichromate de potassium	10 »
Manganèse	8 »

Ce verre est tout à fait noir et les cristaux se dressent dans un fond sombre. La masse fond notablement mieux que toutes les autres compositions essayées jusqu'ici. Les pierres qui se forment sont vues en moins grand nombre dans le verre et ceci est peu surprenant car elles sont recouvertes par la couleur. Plus tard j'essayai de fondre un verre d'aventurine dont voici la composition :

Sable	100 kilogrammes
Soude	35 »
Spathfluor	15 »
Feldspath	30 »
Carbonate de baryum	25 »
Bichromate de potassium	12 »
Manganèse	7 »

La masse fondit très bien et donna la meilleure aventurine que j'ai obtenue Mais on doit faire attention à ceci, que l'on n'a pas été assez haut dans la teneur en spathfluor et en feldspath pour éviter une opalisation qui pourrait influer sur la nature d'action des cristaux J'ai essayé de laisser de côté le feldspath et le spathfluor, mais je n'ai pu obtenir un aussi beau produit. Le verre était doux et facile

à travailler dans un bec Bunsen. Il faut un four dont l'échauffement soit régulier, c'est une condition indispensable pour la fusion.

L'on peut pourtant, sans un grand four de fusion et en l'absence des moyens qui sont présents dans une glacerie, obtenir de belles plaques d'aventurine verte, j'ai pu le réaliser comme il suit. On brise de l'aventurine sans défaut, l'on choisit les morceaux les plus beaux et l on fond le tout ensemble. Il suffit d'un petit four que l'on puisse chauffer assez haut et d'un moule. Ce dernier se fait avec un gâteau d'argile d'un centimètre d'épaisseur, de 40 × 40 centimètres, que l'on garnit aux bords de rebords d'un pouce de haut Pour éviter l adhérence de la masse au moule, je l'ai enduit avec une bouillie de talc. On peut être satisfait de la qualité de l'aventurine ainsi obtenue fondue dans ce moule et d'après les observations faites en suivant l'expérience, je puis supposer qu'il est possible d'arriver à des plaques de 100 × 100 centimètres. Il n'y a plus qu'à faire refroidir le moule recouvert de verre fondu dans le petit four de fusion; lorsque les bords du moule ne touchent plus on retourne le tout avec précaution. On peut réemployer le moule de suite. Si l'on avait du verre adhérent à l'argile, on pourrait le séparer soit à la lime, soit au polissoir. J'entrepris encore une autre expérience pour obtenir du verre d'aventurine vert en plaques au moyen d'aventurine broyée finement, sans avoir égard à sa qualité, et refondue. Comme cette aventurine contenait dans ses constituants des particules scorifiées et pierreuses, je mélangeais bien la poudre de verre, la tamisais plusieurs fois et la versais dans le moule de terre cuite. J'accumulais dans le moule une quantité de verre en poudre suffisante pour éviter tout nouveau remplissage. La masse s'agglomérait assez vite et elle donnait après un temps de fusion suffisant une belle plaque de verre d'aventurine. On ne remarquait pas d'aggloration de scories ou de pierres et je fus amener à supposer que celles-ci avaient disparu par suite du bon mélangeage des matières qui les avaient réparties dans toute la masse. Je fis aussi la remarque que dans un récipient plat la masse fondue donnait un verre d'aventurine beaucoup plus parfait qu'un pot de verrerie profond. Sans doute on devait pouvoir arriver à recouvrir une plaque de terre d'une couche de 2 à 3 millimètres d'aventurine et ce produit devrait pouvoir s'employer pour faire des objets de luxe et pour la décoration bien certainement.

J'arrive maintenant au verre d'aventurine bleu et je fais remarquer de suite que son obtention repose sur celle d'un mélange pour aventurine verte La couleur bleue est obtenue par l'addition d'un autre oxyde, principalement d'oxyde de cobalt. Je cherchais de suite à me rendre compte de l'effet de l'oxyde de cuivre et fondis un mélange de la composition suivante :

Sable	100 kilogrammes
Soude	35 »
Spathflor	15 »
Feldspath	30 »
Carbonate de baryum	25 »
Bichromate de potassium	12 »
Oxyde noir de cuivre	3 »
Manganèse	5 »

Le mélange ne fondit pas mal, mais l'oxyde de cuivre n'apporta aucune action particulière. On cueillit une prise dans le pot et l'on remarqua, comme pour tous les verres d'aventurine bleue ou verte, que la précipitation des cristaux a lieu déjà dans le pot alors que la température est très élevée, tandis que, comme on le sait, dans la préparation d'un verre d'aventurine rouge cette précipitation est le résultat d'une opération particulière. Quant à un verre d'aventurine vraiment bleue il fut obtenu par moi en employant d'abord un mélange tel que :

Sable	100 kilogrammes
Soude	35 »
Spathfluor	15 »
Feldspath	30 »
Carbonate de baryum	25 »
Bichromate de potassium	20 »
Oxyde de cobalt	0,5 »
Manganèse	5 »

La fusion n'alla pas aussi bien qu'avec les verres précédents, mais on arriva pourtant à un verre bleu d'aventurine. Tout comme avec le verre d'aventurine verte, on arriva à un meilleur résultat en broyant des fragments choisis et en coulant, après fusion, le verre fondu sur une surface plane.

Le verre rouge d'aventurine se fait en quantités non négligeables aux Etats-Unis et il est vendu à des prix tout à fait acceptables. Il est extraordinairement difficile d'indiquer sans restriction un mélange dont la fusion puisse donner un vert d'aventurine rouge. On peut pourtant, sous réserve d'exception, obtenir des mélanges de rubis de cuivre donnant de l'aventurine, mais la précipitation des cristaux s'opère irrégulièrement. On fait choix d'un milieu bien fusible qui ne doit pas renfermer d'oxyde de plomb ou au moins n'en contenir que de très faibles quantités. D'ailleurs le mélange peut-être composé avec des substances assez variées sans oublier toutefois qu'une certaine quantité de chaux est nécessaire. Voici un de ces mélanges :

Sable	100 kilogrammes
Soude	32 »
Potasse	8 »
Chaux	32 »
Minium	1 »
Oxydule de cuivre	6 »
Oxyde de fer	3 »
Oxyde d'étain	3 »

Le mélange bien effectué, on verse la composition dans un pot chaud pour avoir une fusion aussi courte que possible. Il en résulte après l'action de la flamme un verre rouge opaque, ou aussi rouge transparent, quelquefois même complètement incolore ; ce dernier redevient rose par réchauffement. Si le verre est clair ou sans coloration c'est que le cuivre est totalement dissous dans la masse. La coloration de la masse provient de la précipitation de particules de cuivre très fines qui font paraître le verre rouge foncé. Une augmentation dans cette précipitation amène une opacité complète du verre qui prend alors une teinte rouge brique ou jaune cuir.

Tout le cuivre contenu dans le verre est alors précipité ; le métal est encore très divisé et entouré par le verre comme par une eau-mère. En amenant le verre contenant du cuivre de nouveau à l'état liquide, très peu de cuivre se dissout. La plus grande partie se rassemble et vient couler au fond du pot. La production de ces phénomènes serait donc, en suivant le point de vue auquel on se place en général à propos de la formation de l'aventurine, une garantie que l'on est en présence d'un verre d'aventurine. Mais l'effet propre au verre d'aventurine ne se présente pas ici et il y a certains verres dans lesquels il ne se produit pas. Ce sont les verres plombeux. Si donc ces sortes de verres s'opposent à leur transformation en aventurine, à mon point de vue, ils doivent à un moment être en état, par une simple précipitation de cuivre, de se changer en aventurine. Il me semble plus vraisemblable que la masse de verre se dévitrifie et que les cristaux de cuivre sont déplacés, par suite du groupement et de la position du silicate calcique précipité, de telle sorte qu'ils exercent une action réfléchissante d'où résulte la production de l'aventurine rouge. Suivant la grosseur des cristaux de cuivre et leur répartition on a un bon ou un mauvais verre d'aventurine. Plus le verre est réparti régulièrement dans l'aventurine et plus celle-ci semblera belle. Comme substance répartissant bien les colorants dans un verre nous connaissons le plomb ; sa présence amoindrit la tendance à la dévitrification comme on l'a remarqué. Laisse-t-on le plomb complètement de côté, la production d'aventurine est facilitée mais, par suite du mouvement inhérent à la séparation du cuivre dans le verre, il se forme des silicates complexe si différents que le produit semble tout à fait marbré et peu beau par suite de son irrégularité.

Je prendrai comme exemple un mélange pour rubis de cuivre, propre à l'obtention du verre d'aventurine et dans lequel il y a un certain excès de fondant. Une fois la fusion effectuée provoquons un refroidissement rapide en fermant les arrivées de gaz et d'air.

Pour ne pas avoir une température ni trop haute ni trop basse, je laisse arriver un courant de gaz, qui maintient la température, sans introduire d'air et je remarque que la masse du verre est rapidement colorée en rouge opaque. Je répands maintenant un peu de cendres à la surface du verre et je maintiens la température. Au bout d'un certain temps, que l'on ne peut déterminer avec précision, car il dépend de la composition du verre, on voit se produire de l'aventurine. A la suite de la projection de la cendre et de l'arrêt prolongé de la masse à l'état pâteux, il n'est pas impossible qu'avec la précipitation du cuivre en présence de la teneur élevée en chaux, il y ait dévitrification de la masse et que ces deux phénomènes ne répercutent leur effet réuni sur le verre. Dans l'aventurine au chrome les choses se passent tout autrement puisqu'il y a une partie du chrome dissoute, qui reste en solution, colorant la masse sans autre effet. L'excès seul se sépare et manifeste des effets différents d'après la quantité présente. Pendant la fusion on a le verre d'aventurine devant soi sans recourir à d'autres manipulations. Comme conclusion, je dirai deux mots d'un brevet américain (n° 629973) d'après lequel les frères Walsh à Janvier, N. J. amènent le verre d'aventurine en plaques ou en blocs après réunion de plusieurs morceaux par voie de fusion. Pour la fusion on emploie une moufle ou un four, fermé à l'entrée de l'oxygène ou de l'air atmosphérique. Il s'agit ici naturellement de la préparation d'aventurine rouge.

Sur de nouvelles couleurs jaunes de grand feu.

Par **M. Th. Hertwig.**

(*Sprechsaal*, **1903**, 1845.)

Les expériences faites pour obtenir des palettes de grand feu avec des sels métalliques dissous montrent que les masses riches en alcalis donnent des couleurs brillantes avec des glaçures alcalines. L'influence du fondant dans les deux cas est en rapport avec la quantité du fondant, sa finesse et la température de cuisson. En général, on ne peut aller au delà d'un certain grain, car lorsque l'on emploie des glaçures riches en alcalis il se produit des tressaillures et d'autres accidents de fabrication. Des masses relativement à gros grains se composant de 40 parties d'argile, 25 parties de quartz (le quartz et une partie du feldspath étant apportés par du sable de Thuringe) 25 parties de feldspath. additionnées de quantités différentes de la glaçure employée sur la masse, reçurent des quantités croissantes de fondant et furent essayées au point de vue de leur résistance au feu ; il en résulta que la masse avec un faible pourcentage ne se déformait pas, au contraire son maintien était à noter, et que les solutions métalliques par suite de la présence des alcalis donnaient des couleurs très éclatantes.

Sur des masses ainsi préparées, je trouvais en étudiant des combinaisons du tungstène et du molybdène que l'on peut obtenir par addition de solutions de manganèse des tons jaunes et orangés au feu de réduction.

Le peroxyde de manganèse dans un feu vif, dégage de l'oxygène que le tungstène semble prendre pour former de l'acide tungstique que le manganèse nuance depuis l'ivoire jusqu'au rouge orange. Le tungstate de chaux naturel est aussi coloré en ocre jaune. On obtient des colorations jaune soufre en employant des solutions à 10 % de phosphate de molybdène, qui donne sous la glaçure par mélange

avec une solution de chlorure de manganèse de l'acide molybdique jaune, que le manganèse amène au jaune soufre. Avec d'autres combinaisons du molybdène, j'ai obtenu le noir de Rörstrand par formation d'oxydule de molybdène ; s'il se produit de l'oxyde dans la marche du feu, la coloration passe au blanc de sorte que le noir de molybdène est souvent transformé en blanc en passant par le gris. Même quand il se produit du noir pur ses contours sont affaiblis, ce qui donne un vilain aspect aux porcelaines noires de Rörstrand. Les tons jaunes du tungstène sortent avec succès par traitement approprié. Le tungstène forme un oxyde brun TuO^2. Celui-ci fût obtenu sur masses riches en alumine (60 °/₀) additionnées de sable de Thuringe au moyen d'une solution de Klein ($2CdO\ B^2O^3\ 9TuO^3 + 18aq$). Par l'emploi des composés du tungstène dans les couvertes silicatées des porcelaines on obtient par surchauffe du blanc.

En dialysant du tungstate Na^2TuO^4 à 5 °/₀ dans l'eau, on a eu de l'acide colloïdal qui est soluble dans l'eau. Cet acide, de même que les tungstates alcalins, a donné au feu des tons jaune soufre. En employant avec ces corps des solutions concentrées de chlorure ou azolate de manganèse et cuisant au feu de fusion on a eu des jaunes pâles.

Théorie de la constitution du ciment.

Par **M. Erhard Hans Kanter.**

(*Tonindustrie Zeitung*, XXVII, 41.)

La silice nous parvient sous trois états :

1° La forme solide (quartz, opale);

2° La forme gélatineuse ;

3° La forme liquide à l'état colloïdal.

Le groupement le moins condensé doit se trouver dans la silice colloïdale, mais mes recherches m'ont amené à trouver un résultat inattendu, la silice « sous forme colloïdale » n'existe pas.

Graham (1), qui a découvert la silice colloïdale, indique que l'on doit obtenir de l'acide silicique colloïdal, libre d'alcalis et d'acides, par dialyse pendant 3 à 4 jours.

La silice peut, sans se gélatiniser, être concentrée jusqu'à 12 °/₀ de SiO^2, mais à l'air et en présence d'une trace de gaz carbonique, elle se coagule.

Liebig (2) et Flückinger (3) ont coagulé la silice avec l'ammoniaque, pendant que d'autres expérimentateurs contestèrent ce fait; de semblables contradictions se rencontrent parfois.

Je vais établir maintenant que la préparation de la silice pure n'est pas du tout une chose aussi simple que les auteurs veulent bien le dire.

Au bout de 8 à 10 jours, on ne pouvait plus, sans doute, reconnaître la présence du chlore dans la silice colloïdale avec la solution d'azotate d'argent acidifiée par l'acide azotique, mais le sodium manifestait encore nettement sa présence, par la coloration sur un fil de platine que l'on portait dans la flamme. La décomposition d'un produit renfermant des alcalis suivant l'équation :

$$Na^2SiO^3 + 2\,HCl = 2\,NaCl + H^2Si^2O^3$$

est inexacte.

Au bout de six semaines que je dialysais dans un vase de faïence, en changeant chaque jour l'eau dans la cellule du dialyseur, il me parût que les dernières traces de sodium avaient disparu.

Cette solution se laissa seulement concentrer jusqu'à une teneur de 1 1/2 °/₀ de silice. Venait-on à ajouter quelques gouttes d'alcali ou d'acide, la concentration pouvait être poussée à une limite plus éloignée, limite en rapport avec la valeur de l'addition faite. La liqueur n'avait plus de limite de concentration et ne se coagulait pas par l'acide carbonique.

Grimaux (4) avait remarqué une semblable manière de se comporter dans une solution de silice qu'il avait obtenue en chauffant le silicate d'éthyle avec de l'eau ; la solution était exempte d'alcalis. Je pouvais poser en fait que cette silice n'était pas pure, car dans une expérience de contrôle, on pouvait voir que la solution, comme la matière gélatineuse précipitée par concentration, contenait de l'alcool. Le résidu noircissait par calcination, et dans une expérience faite pour déterminer la conductibilité du liquide, les électrodes de platine sentaient très fort l'aldéhyde au bout de quelques minutes.

Dans de nombreuses séries d'expériences, qui sont encore poursuivies, j'ai trouvé qu'une solution de silice se laisse d'autant moins concentrer qu'elle est plus pure ; aussi des solutions renfermant de la silice pure il se sépare, non de la silice gélatineuse, mais de la silice en petites plaques (5).

En étudiant la conductibilité, il m'est arrivé de reconnaître, plus loin, des acides, de l'ammoniaque et des silicates alcalins. Ainsi, il m'est arrivé de mettre en évidence une combinaison de 42 molécules de SiO^2 et 1 molécule de HCl. Cette combinaison chlorée résiste à la chaleur, mais elle est nettement détruite par l'eau. Tout cela montre nettement que ce qui jusqu'ici était considéré comme une solution colloïdale de silice est une combinaison organique ou un sel alcalin ou une combinaison chlorhydrique de la silice.

---

(1) *Graham, Ann.*, CXIV, 187 ; *Jahr.*, 1861, 63, et 1864, 175.

(2) *Jahr.*, 1855, 364.

(3) *Jahr.*, 1870, 305.

(4) *C. R.* XCVIII, 1485.

(5) Jordis. — *Zeits. f. Elektroch.*

On voit, dans l'existence de la combinaison chlorée ci-dessus, une explication des erreurs d'analyse des analyses de silicates.

En évaporant simplement, dans l'analyse, la silice en la traitant plusieurs fois par l'acide chlorhydrique, puis reprenant par l'acide chlorhydrique étendu et lavant à l'eau jusqu'à ce qu'aucune réaction du chlore ne soit plus sensible, on a par contre une partie de la silice qui est entrée en solution. Lave-t-on sans soin, il reste sur le filtre un peu de la combinaison chlorhydrique. Pour éviter cette erreur, il faut évaporer, après l'évaporation en présence d'acide chlorhydrique, deux ou trois fois avec de l'eau ; par ce moyen, la combinaison chlorée est détruite et l'acide chlorhydrique se dégage.

Je publie ici, avec détails, ces faits trouvés dans l'étude de la silice, et qui ont surtout leur importance dans la pratique du laboratoire, parce que cela montre que les fondations manquent à l'édifice des recherches sur les silicates, et combien il est faux de parler de combinaisons doubles, de dissolutions solides, de mélanges de silicates, quand des choses aussi élémentaires restent inexpliquées.

L'étude des silicates alcalino-terreux a donné des résultats importants et dignes de remarque. Comme le professeur Zulkowski, je proteste énergiquement contre l'emploi du mot combinaison quand on a fondu ou fortement chauffé jusqu'à ramollissement un alcali avec de la silice dans un même rapport toujours constant ; mon objection est justifiée. Dans la production des silicates alcalino-terreux par voie humide que j'ai étudiée précédemment, j'ai trouvé que des silicates alcalino-terreux purs ne se formaient pas par double échange entre le silicate de sodium et une solution d'un chlorure alcalino-terreux (1), par ce que l'on part de composés alcalins dont la composition varie avec celle du milieu du dissolvant.

Par réaction de la silice sur les terres alcalines, j'ai obtenu 8 composés cristallisés :

Les cinq premiers de ces corps sont manifestement cristallisés.

$3BaO.4SiO^2.4H^2O$	$SrO.SiO^2$
$BaO.6SiO^2$	$BaO.SiO^2.H^2O$
$BaO.SiO^2\ 1{,}1H^2O$	$SrO.SiO^2\ 1{,}2H^2O$
$4SrO\ 3SiO^2\ 6H^2O$	$CaO.SiO^2\ 1{,}1H^2O$

La formation du sel de chaux présente des difficultés ; car, en solutions étendues, les sels subissent une décomposition partielle et deviennent amorphes.

Les silicates subissent dans l'eau une très sensible décomposition. On peut expliquer cette décomposition en considérant qu'un résidu acide se polymérise en donnant un pyroacide très condensé pendant l'hydrolyse.

Vient-on à chauffer ces silicates en prolongeant l'expérience méthodiquement et en faisant agir une quantité d'eau déterminée sur le résidu, on trouve alors par l'analyse que, tandis que la dissolution devient de plus en plus basique, le résidu devient de plus en plus acide.

Le même fait a lieu en chauffant jusqu'au ramollissement les produits en question. Ceci marche parallèlement avec la décomposition par suite d'une hydratation croissante.

L'influence de l'eau sur les silicates alcalino terreux est double, car, en même temps qu'une hydratation, il se produit une décomposition. Zulkowski (2) a vu cela trop vite, aussi est-ce là que se trouve le point faible de ses importants travaux.

Sans aller plus à fond dans la constitution des corps qui ont été obtenus par fusion, je puis affirmer que ces corps aussi sont décomposables par l'eau, et qu'en plus des groupes OH ils peuvent prendre de l'eau de cristallisation ; alors les conclusions que Zulkowski a tirées de la quantité d'eau trouvée dans les silicates alcalino-terreux, ne sont plus plausibles. Je pourrais encore citer des exemples qui prouvent très bien cela.

Zulkowski a traité un silicate, $2BaO.SiO^2$, préparé en chauffant les éléments pendant 8 heures au rouge blanc, par de l'eau, c'est-à-dire qu'il a laissé la poudre de ce corps séjourner plusieurs mois au sein de l'eau. Par contre, il n'a pas observé de séparation de $Ba(OH)^2$ à l'état cristallin.

Comment doit donc se séparer l'hydrate de baryte, lui qui est si soluble ?

Il s'agit bien ici d'un silicate de baryum, mais comme nous n'avons pu obtenir dans notre four le silicate $2BaO.SiO^2$ à l'état fondu, il m'est absolument impossible provisoirement de dire quel silicate a pu se produire.

En tout cas, la formule proposée par lui ne peut pas s'accorder avec l'état de choses signalé par moi

$$SiO\begin{matrix}\diagup OBa \diagdown \\ \diagdown OBa \diagup\end{matrix}O + H^2O = SiO\begin{matrix}\diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup\end{matrix}Ba + Ba(OH)^2.$$

Dans un autre cas Zulkowski donne la formule :

$$2\,SiO\begin{matrix}\diagup O.\,Ba \diagdown \\ \diagdown O.\,Ba \diagup\end{matrix}O + 4H^2O = \begin{matrix}SiO\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown O \diagdown\end{matrix} \\ \qquad\qquad Ba \\ SiO\begin{matrix}\diagup O \diagup \\ \diagdown OH\end{matrix}\end{matrix} + 3\,Ba(OH)^2$$

---

(1) Lefort. — *Jahresberichte*, 1861, 205. — Ammon. — Cologne, 1862. — Le Chatelier. — *C. R*, XLII, 931. — Pisani. — *C. R.*, LXXXIII, 1056.

(2) Zulkowski. — Berlin, 1901.

Il remarque à nouveau dans une autre expérience la séparation de cristaux qu'il considère comme de l'hydrate de baryte quoiqu'il n'ait opéré que sur 1 gramme de silicate de baryum dans 100 centimètres cubes d'eau. Mais là, il lui vient un doute sur la rigueur de son explication, et il pense qu'il pourrait peut-être s'agir d'un silicate acide.

Il est tout à fait inadmissible de vouloir interpréter une réaction en présence d'eau sans examiner le liquide, car l'établissement d'une semblable équation ne peut se faire que si les rapports des poids de matière en présence dans le liquide et le résidu sont nettement établis.

Jex et Hart ont fait de semblables fautes.

Hart (1) traite le ciment par une solution alcoolique d'iode et l'agite à son contact pendant 14 jours, sans s'apercevoir que dans cette solution alcoolique de l'acide iodhydrique, de l'acide acétique, etc., prennent naissance rapidement et que ces corps décomposent naturellement les silicates.

La difficulté du titrage d'une solution fraîche d'iode dans l'alcool, quand il s'agit de déterminer l'indice d'iode dans les matières grasses, est suffisamment connue. Tout récemment Hart chauffait sa solution alcoolique d'iode pendant une heure, et naturellement il obtenait une décomposition encore plus rapide.

Jex (2) fait remarquer que dans le ciment il y a comme constituant principal de l'orthosilicate de calcium qui, sous l'action de l'eau, se décompose en métasilicate et hydrate de chaux.

Il prouve que de la chaux est devenue libre en broyant avec une solution de chlorure d'ammonium et en constatant l'odeur ammoniacale. Cette odeur se constate aussi avec toutes les combinaisons alcalines, par exemple, avec le carbonate de chaux. La réaction alcaline doit aussi prendre naissance avec les sels de chaux, en présence d'un acide faible, par suite de l'hydrolyse, qui se produit. L'odeur seule n'est pas une preuve pour ce qu'avance Jex, car le métasilicate a une réaction alcaline sans être décomposé par l'eau, comme je l'ai montré.

On pourrait tirer une conclusion, dans le sens de la destruction de l'orthosilicate, de mes analyses des solutions et aller dans le sens indiqué par Jex, seulement on verrait aussi qu'à côté des terres alcalines il y a de la silice qui se sépare, et qu'alors le processus de la réaction est beaucoup plus compliqué que Jex et les autres ne se l'imaginent.

Ces exemples de théories et d'hypothèses successives doivent suffire. Le D[r] Jordis d'Erlangen publiera avec moi une étude critique de toutes les hypothèses proposées jusqu'ici pour expliquer la constitution du ciment Portland. Je pourrai dire en plus que nous nous occupons d'établir la vitesse de vaporisation de l'eau et des silicates dans les différentes conditions qui se présentent dans la fabrication. Nous pouvons déjà établir que la silice et tous les silicates (3) perdent de l'eau d'autant plus facilement qu'ils en renferment plus, et que, pour le départ de la dernière eau de constitution, de grandes quantités de chaleur sont nécessaires.

Maintenant, dans beaucoup de fabriques de ciment, on travaille à l'état liquide les matériaux, une partie de la masse délayée est séchée et broyée, puis ajoutée à de la matière délayée pour l'épaissir ; il nous vient alors à la pensée de ne pas sécher complètement la masse partielle, parce que les dernières traces d'eau exigent une grande dépense de charbon, mais de dessécher suffisamment l'ensemble total jusqu'à l'épaississement.

Pratiquement, ces faits surprendront les industriels. La fabrique de ciment Amme, Giesecke et Konegen, à Brünswick, a établi un appareil qui est basé sur ces faits.

Je pourrais encore ajouter que mes recherches ne sont que le début d'une étude de la chimie des silicates. Nous devons étudier séparément les éléments constituants du ciment, examiner leur manière de se comporter les uns vis-à-vis des autres, et chercher à connaître l'action que produisent sur eux les réactifs.

La constitution des ciments hydrauliques.

Par **M. S. B. Newberry** et **M. Melville Smith.**

(*Tonindustrie Zeitung*, XXVI, 75 et 125.)

Dans le journal de la *Society of chemical Industry* du mois de novembre 1897, a paru un article, publié par les deux mêmes auteurs, concernant la constitution des ciments hydrauliques. L'article contient les résultats d'expériences dirigées dans une voie synthétique, d'après les vues de M. Le Chatelier, et entreprises dans l'espoir d'arriver à une formule pratique pour le calcul exact des mélanges destinés à constituer les ciments. Les conclusions les plus importantes de ces tentatives sont les suivantes :

1° Le ciment Portland se compose principalement de silicate tricalcique et de l'aluminate bicalcique ; sa composition peut être représentée par la formule :

$$x(3\,CaO.\ SiO^2) + y(2\,CaO.\ Al^2O^3),$$

2° L'oxyde de fer dans l'argile employée n'apporte aucune modification au calcul de la chaux nécessaire pour satisfaire le rapport.

3° Les alcalis paraissent sans influence dans le processus de la combinaison des composants du ciment.

---

(1) Hart. — *Ton. Zeit.*, 1899, 230.
(2) Jex. — *Ton. Zeit.*, 1900, 1883.
(3) *Ueber Erdalkalisilikate, Kieselsaure und Alcalisilikate*, Erlangen, 1902.

4° La magnésie ne donne aucun produit hydraulique avec la silice, l'alumine ou l'argile. Elle ne peut pas remplacer la chaux dans le calcul du mélange, ce dernier doit seul être établi d'après la chaux comme base.

Ces conclusions ont été discutées de nombreuses fois, elles trouvèrent cependant un appui dans des expériences ultérieures.

Dans cet article, nous poursuivions surtout un but pratique et industriel, et il semble qu'il a pu apporter une aide aux chimistes qui s'occupent du ciment en Amérique. Depuis qu'il a paru, la question de la constitution du ciment et des réactions qui prennent naissance pendant la prise et le durcissement a motivé de nombreuses études : Michaëlis, Rebuffat, Meyer, Zulkowsky, Rohland, Ludwig, Féret et d'autres ont apporté d'importantes contributions à la chimie des matériaux hydrauliques. Pendant les premiers cinq mois après la publication de l'article, j'ai continué mes recherches et je les ai étendues à l'action de l'eau sur le ciment. Quoique les résultats obtenus jusqu'ici soient encore très incomplets, je les publie ici comme communication préalable sur l'étude chimique du ciment.

Silicate tricalcique

Le Chatelier, Rebuffat, Meyer et Zulkowsky n'étaient pas en état de préparer cette combinaison par union directe de la chaux et de la silice, au contraire, ils obtinrent plutôt un mélange de chaux libre et un silicate un peu basique. J'ai obtenu le silicate tricalcique sans difficulté, en chauffant un mélange intime de carbonate de chaux très divisé et de silice dans un four à gaz de Fletscher. Le Dr Rohland [1] obtint du silicate tricalcique également dans un four à gaz Davy, chauffé à la montre 30 de Seger, et il trouva qu'il entrait en fusion de la montre 33 à la montre 34.

Le Chatelier pense que c'est ce corps qui est le constituant principal des ciments et la plupart des expérimentateurs, venus plus tard, sont arrivés à la même conclusion. Cette théorie et les insuccès d'autres auteurs dans la préparation de cette substance m'amenèrent à renouveler mes recherches sur le silicate tricalcique, et à entreprendre une étude encore plus exacte de ses propriétés.

Pour préparer le silicate tricalcique on prit du carbonate de chaux précipité et du quartz lavé et moulu provenant du commerce. Le quartz fut agité au sein de l'eau, dans un grand récipient, puis on l'abandonna au repos 20 minutes ; on siphonna le liquide laiteux et on le laissa déposer. Ce travail fût renouvelé autant de fois qu'il le fallût pour réunir une quantité suffisante de matière finement pulvérisée. Le carbonate fut pris à l'état de poudre impalpable qui ne laissait pas de résidu sur un tamis de 6 200 mailles au centimètre carré.

L'analyse de ces deux substances donna la composition suivante :

	Quartz	Carbonate de chaux
Chaux	0,56	55,42
Magnésie	0,11	0,12
Perte par calcination	0,23	44,27
Silice	98,08	
Alumine	0,86	
	99,84	99,81

On mélangea, en tamisant plusieurs fois 300 grammes de carbonate de chaux et 64 grammes de silice, on les mouilla, les sécha et brisa le résidu en petits morceaux. Pour la cuisson on se servit d'un four à gaz de Fletscher, garni d'un cylindre en briques de magnésie. Le mélange fut introduit dans le cylindre et chauffé au rouge blanc, en contact avec la flamme, pendant une heure. Après le refroidissement les morceaux paraissaient contractés légèrement, et laissaient voir une cohésion très forte ; ils étaient poreux et se brisaient facilement avec les doigts. Le broyage donnait une poudre blanche, tendre.

On a eu, en analysant le produit, les chiffres suivants :

	Trouvé	Calculé pour $3\,CaO.\,SiO^2$
CaO	72,96	73,55
SiO^2	26,04	26,45
Al^2O^3	0,88	—
	99,88	100,00
Rapport de la chaux à la silice	3,022	3,000

Après que le silicate eût été broyé assez fin pour pouvoir traverser un tamis de 6 200 mailles, son poids spécifique fut trouvé égal à 3,055.

Afin d'établir si des quantités notables de chaux libre pouvaient se trouver dans la substance, on plaça 5 grammes de matière pulvérisée dans un creuset, on y enfonça un thermomètre et l'on observa la température. On arrosa la masse avec de l'eau, à la température ambiante (21°). Le mercure s'éleva seulement d'un degré, et revint au bout de cinq minutes à 21°, sans manifester aucune variation ultérieure.

Pour s'assurer s'il restait de la silice non combinée on eût recours à la méthode de Lunge en employant une solution d'acide chlorhydrique et de la soude. En essayant ce procédé sur du quartz moulu et lavé j'ai obtenu un résidu de 98,32 % de silice insoluble, ce qui permit de reconnaître que le quartz

(1) *Tonindustrie Zeitung*, 1900, 1065.

divisé n'était pas attaqué En traitant alors le silicate tricalcique par ce procédé, je trouvai seulement 0,05 % de silice insoluble, ce qui amenait à conclure que la chaux et le sable étaient réellement combinés à l'état de silicate tricalcique.

De ces recherches nous pouvons déduire que le silicate tricalcique que nous avons décrit plus haut constitue bien une combinaison chimique et non un mélange de chaux libre et de silicates moins basiques, ce que Le Chatelier et d'autres avaient obtenu. La cause de cette différence dans les résultats est due sans doute à la division de la silice, à la haute température et à l'action directe de la flamme mises en œuvre dans ces expériences.

Le silicate tricalcique, obtenu comme nous venons de le dire, a été moulu assez fin pour passer à travers un tamis de 6 200 maillles au centimètre carré. Il formait alors une poudre blanche légère et sans consistance Afin de le rendre plastique, on l'additionna de 51 % d'eau. Les gâteaux mis sur une glace se comportèrent comme une matière très lente à faire prise, 24 heures après, à l'air humide, ils avaient fait prise. Placés dans l'eau, ils prirent lentement de la dureté, mais après que les gâteaux avaient été conservés plusieurs mois sous l'eau dans un flacon fermé, ils étaient devenus tendres, et par cela même dissemblables du ciment Portland ; ils se laissaient facilement écraser sous les doigts.

Un des gâteaux fut maintenu à l'air pendant 24 heures et soumis à l'action de la vapeur d'eau pendant 3 heures, au-dessus d'eau chaude placée dans une marmite couverte. Au bout de ce temps il était passablement dur.

De petites éprouvettes ayant une section de 12 millimètres, obtenues en ajoutant à la matière 35 % d'eau, avaient, après 7 jours, une résistance à la traction de 6,2 kg/cmq et au bout de 28 jours de 11,8 kg/cmq.

D'après ce qui précède, on peut voir que le silicate tricalcique qui est obtenu à une température seulement un peu plus élevée que celle qui convient à l'obtention du ciment est doué de propriétés hydrauliques assez extraordinaires. Au point de vue du durcissement il est inférieur au ciment Portland. Cette faible valeur peut être expliquée par la différence de leurs propriétés physiques. Elle se manifeste dans la structure non cristalline du silicate tricalcique et dans la grande quantité d'eau qui est nécessaire pour amener la plasticité. Une grande quantité d'eau amène de la porosité, peu de compacité et provoque une faible tendance au durcissement.

Silicate tricalcique fondu

Les intéressantes recherches du Dr W. Michaelis sur le ciment Portland fondu (1) amenaient l'auteur à étudier l'influence de la fusion sur le silicate tricalcique La matière fut chauffée dans la flamme du chalumeau oxhydrique et fondue. J'obtins une masse translucide, lustrée comme les perles. Le professeur Kemp, de l'Université de Columbia, eût l'amabilité de faire des coupes de cette matière, et d'examiner les lames minces au microscope. Son rapport dit : « Le silicate tricalcique fondu est une substance biréfringente, avec un clivage perpendiculaire et une extinction entre des nicols croisés parallèle aux directions de clivage. Je ne pus obtenir aucune figure d'interférence en lumière convergente, et je ne puis conclure si c'est une substance à un axe ou à deux axes » Il est à remarquer que cette description correspond à celle que donne Le Chatelier pour le constituant des « klinkers » à base de ciment ; il le décrit comme formé de cristaux incolores de section quadratique ou hexagonale ayant une faible biréfringence.

En broyant du silicate fondu on a obtenu une poudre dense, dure, de poids spécifique 3,022. Pour en faire une masse plastique 24 % d'eau suffisait. A l'air humide elle se prenait après 3 heures 1/2, elle durcissait bien sous l'eau et manifestait au point de vue du durcissement et de la prise, des propriétés assez bonnes comme le meilleur ciment Portland.

Un gâteau exposé à la vapeur et à l'eau chaude resta adhérent au verre et ne montra aucune apparence de fissure.

La quantité de matière était trop faible pour que l'on puisse faire des éprouvettes, mais d'après la manière dont se comportaient les gâteaux, on peut à peine douter que la résistance à la traction ne soit semblable à celle du ciment Portland.

Silicate bicalcique

En chauffant un mélange de quartz lavé et de carbonate de chaux précipité dans le rapport de 2 CaO à 1 SiO^2 à une température telle que la masse commence à se ramollir, je n'ai pu obtenir un silicate qui, par refroidissement, ne se réduisit pas en poudre. F. Schott (1) fait remarquer que, lorsque les constituants sont suffisamment pulvérisés ou lorsque l'on broie et recuit le silicate qui s'est réduit en poussière, la pulvérisation spontanée n'a pas lieu ; je n'ai pas trouvé ceci fondé. Quand j'ai projeté dans l'eau le silicate bicalcique porté au rouge blanc, j'ai obtenu une poudre grossière qui, après dessication, donnait seulement 0,63 % de perte au rouge. Le silicate qui s'était réduit en poudre tout aussi bien que celui que l'on avait jeté dans l'eau ne montraient que de très faibles propriétés hydrauliques et restaient tendres, même après un séjour de 24 heures à l'air et une immersion de plusieurs mois dans l'eau.

En émettant l'opinion de l'existence de deux formes isomères du silicate bicalcique, d'une combinaison vraisemblablement basique du genre méta et peu probablement ortho, comme Zulkowski, Meyer et d'autres l'on fait, il me semble que l'on ne se repose que sur de bien faibles bases et que le besoin de nouvelles recherches se fait sentir.

On a fait des expériences pour savoir quelle était la perte dans la combinaison de la silice avec la

---

(1) *Tonindustrie Zeit.*, 1892, n° 18, et 1893, n° 49.

chaux dans des mélanges chauffés à des températures différentes ; on a déterminé la silice libre dans le produit d'après la méthode de Lunge.

Ce procédé consiste à chauffer les mélanges obtenus trois fois, pendant cinq minutes, avec 10 °/₀ d'acide chlorhydrique. Ensuite on lave trois fois avec 5 °/₀ et une seule fois avec 20 °/₀ d'une solution de carbonate de soude. Le quartz obtenu par lévigation donnait 98,32 de résidu insoluble tandis qu'un bon ciment de Portland ne laissait que 0,4 °/₀ d'insoluble.

On chauffa des mélanges de silice et de carbonate de chaux pendant deux heures dans un creuset de platine au chalumeau jusqu'au rouge clair ; pour atteindre le rouge blanc on eut recours au four de Fletscher. Nous donnons ci-dessous les résultats obtenus.

		Silice insoluble	Equivalents de CaO pour 1 SiO^2 combiné
$CaO + SiO^2$, ...	2 heures au rouge	26,32	2,189
$2\ CaO + SiO^2$	id.	9,44	2,738
id.	6 heures au rouge	7.20	2,518
id.	1 heure au four Fletscher	0,66	2 038
$2{,}5\ SiO^2 + CaO$	2 heures au rouge	1,11	—
$3\ CaO + SiO^2$	id.	0,24	—
id.	1 heure au four Fletscher	0,05	3,000

Tous les produits, à l'exception de ceux qui furent chauffés avec 2 1/2 et 3 CaO pendant 2 heures au rouge, ne manifestaient aucune élévation de température quand on les humecta d'eau et ne variaient pas de volume quand, moulés en gâteaux on les exposait à la vapeur d'eau. La chaux semblait donc totalement combinée. Aucun de ces produits chauffés au rouge n'avait de propriétés hydrauliques évidentes.

La comparaison permet de reconnaître des faits intéressants et place la combinaison de la silice et de la chaux sous un nouveau jour. Jusqu'ici on a admis, en général, que les composants les plus facilement fusibles, comme par exemple les monosilicates sont formés les premiers et qu'en prenant de la chaux et devenant plus basiques, ils deviennent moins fusibles. Dans ce cas c'est le contraire qui semble avoir lieu. Quand nous chauffons pendant 2 heures au rouge un mélange correspondant au monosilicate, nous obtenons à peu près un silicate bibasique et de la silice libre ; en prenant un mélange correspondant au silicate bibasique c'est le silicate tribasique qui prend naissance et il reste de la silice libre qui a une tendance, par une longue chauffe et par une cuisson portée jusqu'au rouge blanc, à se combiner totalement. Avec une addition de 2,5 à 3 molécules de chaux la silice entre en combinaison complètement au rouge vif après 3 heures de chauffe ; il reste dans ce cas un peu de chaux libre, comme le montre l'échauffement dans l'extinction quand on ajoute de l'eau au mélange. En chauffant une heure au rouge blanc cette chaux se combine totalement.

Après que ces recherches ont été effectuées Rebuffat (1) a publié un article instructif et plein de valeur sur les mortiers à prise rapide, dans lequel il a apporté des démonstrations dignes de remarques sur l'influence de l'état physique du carbonate de chaux sur ses combinaisons avec la silice et l'alumine. Je me propose de recommencer mon travail sur les silicates en m'inspirant des données de Rebuffat et en employant les différentes formes de carbonate de chaux, traitées à des températures que je déterminerai.

Composition des klinkers de ciment portland

Les recherches décrites précédemment paraissent fournir une confirmation subséquente des données de Le Chatelier, opinions qui ont été controversées par Meyer, Rebuffat, Michaelis, Ludwig et d'autres : « Les ciments Portland sont principalement constitués par du silicate de calcium, qui s'écarte très peu de la composition du silicate tribasique $3\ CaO.\ SiO^2$ et qui forme le corps agissant pendant le durcissement. On a constaté aussi que du silicate tétrabasique prend aussi naissance. Ce corps sert de solvant pour la silice et la chaux et facilite leur combinaison, mais pendant la prise il reste *inerte* ». Quand la silice et la chaux sont finement divisées elles se combinent à la température que l'on peut atteindre dans la cuisson du ciment Portland ; le silicate qui prend naissance n'est pas cristallin, il est poreux et durcit sous l'eau, mais seulement d'une manière incomplète. Pour obtenir un silicate tricalcique compact et cristallin, il faut opérer soit à une température qui suffise à la fusion du mélange, soit en présence d'une ou de plusieurs matières jouant le rôle de fondants comme, par exemple, l'alumine et l'oxyde de fer. Il se sépare de la masse plus ou moins fusible du silicate tribasique en forme de cristaux qui sont entourés d'une masse dont la composition est inconnue.

Composition de la masse

On a émis des vues variées sur la composition de la masse non cristalline dans laquelle se sont formé les cristaux de silicate tricalcique. Le Chatelier maintient l'opinion que ce résidu est formé de silicate d'alumine, de fer et de chaux ; il n'a pas pu en déterminer la composition d'une manière même approchée. Meyer (2) et Ludwig (3) ont exprimé tout à fait la même opinion. L'auteur a proposé, pour représenter le ciment Portland idéal la formule :

$$x(3\,CaO.\ SiO^2) + y(2\,CaO.\ Al^2O^3).$$

(1) *Tonindustrie Zeitung*, 1902, 1453.
(2) *Tonind. Zeit.*, 1901, 1201.
(3) *Loc. cit.*; 2084.

Le but de cette proposition était aussi industriel que scientifique et cette expression devait permettre de déterminer les limites de la quantité de chaux à mettre en jeu pour obtenir une combinaison aux températures ordinairement utilisées dans la fabrication courante.

Je veux rappeler à ce sujet que j'ai établi d'excellents ciments, satisfaisant à toutes les exigences, avec ces formules même quand le teneur en alumine n'atteignait que 3 %. Meyer combat cette formule en s'appuyant sur ce que l'aluminate de chaux ne se présente pas à l'état libre dans les klinkers et critique également d'autres formules que Ludwig a présentées sous les formes suivantes :

Limite inférieure de la chaux :

$$x(3\,CaO.\ SiO^2) + y(SiO^2.\ R^2O^3.\ CaO)$$

Limite supérieure de la chaux :

$$x(3\,CaO.\ SiO^2) + y(SiO^2.\ R^2O^3.\ 6\,CaO)$$

Le premier composant est une masse cristalline ; la deuxième formule de Meyer met en évidence un silicate d'alumine ferro-calcaire d'une composition variable. Dans la pratique on prend 3 ou 4 comme facteur pour la chaux.

Sans doute la manière de voir de Le Chatelier, de Meyer et de Ludwig est juste, que la masse principale formant un ciment Portland commercial n'est pas une substance non cristalline, qui renferme positivement l'oxyde de fer et toute l'alumine dans une combinaison aux rapports variables. Cette manière de voir simplifie notre conception sur la composition des klinkers de ciment et explique les différences dans la composition de ciments de bonne qualité. Si nous posons qu'un ciment contient seulement de la silice, de l'alumine et de la chaux, comme le comprend la formule établie par moi : x (CaO. SiO³) + y (2 CaO. Al²O³ ; et d'après la formule de Meyer et Ludwig : x (3 CaO. SiO³) + y (SiO².Al²O³. 5CaO) on verra simplement qu'une partie du silicate tricalcique reste en combinaison avec l'aluminate, tandis que l'excès de ce silicate se sépare à l'état cristallin. Une composition aussi basique que la dernière doit naturellement être appelée un silicoaluminate de chaux et non un silicate double comme Meyer l'avait fait. Cette combinaison aurait comme composition : SiO² 13,6 ; Al O³ 23,1 ; CaO 63,3 ; elle se délaierait facilement dans l'eau et ferait rapidement prise. Une grosse faute dans la formule de Meyer est que dans le second mélange il semble que la chaux soit la seule variable. Une deuxième faute est, à mon point de vue, la compréhension de la magnésie, des alcalis et de l'oxyde de fer dans la formule. La pratique a appris que les rapports des matériaux du ciment devaient être calculés en principe sur la chaux, le silice et l'alumine seuls. Les autres constituants sont à considérer comme des impuretés accessoires qui n'apportent pas de variations aux rapports des constituants fondamentaux.

Je pourrai ici faire encore remarquer que l'analyse des ciments du commerce donne peu de renseignements sur les relations des véritables constituants, car la cendre du combustible apporte une perturbation notable dans la composition, comme cela a été constaté déjà par Candlot, par Erdmenger et par moi.

Ludwig fait remarquer en partant de considérations théoriques que le fer est à l'état d'oxydule dans le ciment. Cette manière de voir est en opposition avec toutes celles qui font autorité et elle a été combattue aussi par le Dr Lœbell.

Ludwig fait remarquer aussi que l'oxyde de fer n'agit jamais comme un acide, et qu'à ce point de vue il se distingue complètement de l'alumine. Cette manière de voir est en opposition avec les vues de Le Chatelier qui a obtenu des ferrites à 2 et à 3 molécules de chaux. J'ai trouvé que le ferrite de chaux 2 CaOFe²O³ était un verre noir et qu'il donnait une poudre brune devenant dure dans la vapeur et dans l'eau ; de nombreux ferrites ont été obtenus par d'autres auteurs, par exemple ; le ferrite de magnésie MgOFe²O³ préparé artificiellement par Deville et celui de chaux CaOFe²O³ isolé par Percy en gros cristaux possédant un lustre métallique et un poids spécifique de 4,693. La magnésite et la franklinite peuvent également être considérées comme des ferrites. Le Dr Schott a trouvé que l'alumine et l'oxyde de fer se comportaient dans le ciment, au point de vue de l'activité, comme le plâtre.

A cette place je pourrais encore faire remarquer que les klinkers de ciment Portland, quand on les laissait tomber du four tournant dans l'eau froide, prenaient une coloration ocrée jaune clair et donnaient après dessiccation une poudre jaune possédant des propriétés normales de durcissement. Si on laisse refroidir le klinker jusqu'au rouge et, si on le projette alors dans l'eau, il prend sa couleur noire habituelle Cette différence doit être attribuée à une modification dans le mode de la combinaison du fer, combinaison qui se forme pendant le refroidissement du rouge blanc au rouge.

La question relative à l'état dans lequel se trouvent l'alumine et l'oxyde de fer dans le ciment nécessite des recherches expérimentales ultérieures.

En vérité, tous les ciments Portland de première classe renferment plus de chaux qu'il n'est nécessaire pour transformer toute la silice en silicate tricalcique On peut obtenir des ciments satisfaisant à toutes les conditions quand ces derniers sont exempts de cendres de combustibles, cendres qui renferment de la chaux en quantité suffisante pour former des silicate tribasique, aluminate et ferrite bibasiques. Je ne puis sur ce sujet partager l'opinion de Meyer, que la masse fondamentale du ciment se compose de silicates à base d'aluminum, de fer et de calcium, car une pareille composition est notablement plus basique que tous les silicates connus. L'avis de Le Chatelier que la masse est formée d'un silico-ferrite de composition non déterminée paraît plus simple et plus vraisemblable.

Par cuisson jusqu'à la température du ramollissement, au-dessous du point de fusion du platine, il ne m'est arrivé d'obtenir des ciments donnant satisfaction avec la plus forte teneur en chaux que lorsque cette teneur satisfaisait à l'expression x (3 CaOSiO²) + y (2 CaO. Al²O³)².

Michaelis [1], en opérant la fusion au chalumeau oxhydrique, a obtenu un ciment se présentant avec un aspect brun, vitreux, qui donnait une poudre brune ne changeant pas de volume et répondant à la composition suivante :

SiO^2. . . . 20,78 Al^2O^3. . . . 5,83 Fe^2O^3. . . . 2,71 CaO. . . . 69,42

Ceci concorde avec les formules :

$$x(3{,}25\,CaO.\ SiO^2) + y(2\,CaO.\ Al^2O^3)$$
$$x(3{,}09\,CaO.\ SiO^2) + y(3\,CaO.\ Al^2O^3)$$
$$x(2{,}95\,CaO.\ SiO^2) + y(3\,CaO.\ SiO^2) + z(3\,CaO.\ Al^2O^3)$$

donc presque avec la formule la plus élevée de Le Châtelier.

Un ciment fondu ayant comme composition :

SiO^2. . . . . 19,55 Al^2O^3. . . . 5,52 Fe^2O^3. . . . 2,69 CaO. . . . 70,00

ne montrait qu'une faible activité.

Il serait sûrement difficile de mettre en avant des ciments aussi fortement basiques que ceux qui renferment leur fer et leur aluminium sous forme de silicates polybasiques. Dans ce cas la solution de la question de savoir la constitution de la masse et son influence sur la formation et la prise du ciment peut être trouvée beaucoup mieux par des études microscopiques de ciments préparés avec des matériaux purs, que par des essais sur les produits du commerce qui renferment un excès d'argile et qui sont souillés par les cendres du combustible.

Action de l'eau sur le silicate de calcium. — Le Chatelier dit que la réaction fondamentale déterminant le durcissement du ciment Portland est la destruction du silicate tricalcique en deux molécules d'hydrate cristallin et une molécule de monosilicate hydraté. Rebuffat [2] conclut d'une longue série d'expériences minutieuses, sur l'action de l'eau et d'une solution de sucre sur le ciment, que l'eau détermine la formation d'un bisilicate hydraté et d'un hydrate. Féret [3] n'est pas arrivé à vérifier les résultats de Rebuffat ; par l'action de l'eau sucrée sur le ciment, il obtenait un résidu renfermant 1,8 équivalent de chaux pour un équivalent de silice. Michaelis [4] a trouvé que l'eau sucrée ne donnait pas une séparation complète de l'hydrate du silicate hydraté, et que la concentration et la quantité de la liqueur amenaient des variations dans le pouvoir dissolvant. Meyer [5] émet l'opinion, paraissant sans preuve expérimentale, que l'action de l'eau sur le ciment donne naissance à de l'hydrate de calcium et à un monosilicate anhydre.

D'autres réactifs, comme les sels ammoniacaux, l'iode et l'acide sulfhydrique ont été employés à la séparation des constituants du ciment ayant fait prise, mais on semble d'accord à trouver qu'il n'y avait pas lieu de donner suite à ces méthodes. On peut faire la même remarque sur le procédé de Ljamin qui consiste à opérer la séparation des corps de différente densités au moyen, d'une liqueur.

L'opinion de Le Chatelier est qu'un lavage prolongé à l'eau du ciment finement pulvérisé amène la dissolution de toute la chaux, de telle sorte que le résidu obtenu se compose de silice hydratée principalement.

Eau combinée dans le ciment ayant fait prise. — On déjà fait souvent des expériences afin d'arriver à une conclusion sur la réaction qui accompagne la prise du ciment par suite de son hydratation.

La formule de Le Chatelier :

$$3\,CaO.\ SiO^2 + Aq = CaO.\ SiO^2\ 2{,}5\,H^2O + 2\,Ca(OH)^2$$

nécessite l'addition de 35,4 % d'eau et dans le produit on ne doit par compte trouver que 26,2 % d'eau combinée. Ce n'est que rarement que des éprouvettes de ciment ayant fait prise, même quand on les maintient plusieurs années au sein de l'eau, donnent plus de 12 % de perte au rouge. Il saute donc aux yeux que, dans le processus de la prise ordinaire, la réaction ne va en aucun cas aussi loin que cela est indiqué par Le Chatelier. Comme on a dit alors que la quantité d'eau absorbée pouvait dépendre des conditions physiques de la compacité du corps, on fit une série d'éprouvettes, avec le même ciment Portland auquel on ajoutait différentes quantités d'eau, et on les conservait dans des vases fermés, dans de l'eau distillée. Au bout de 30 jours et au bout d'un an les éprouvettes furent brisées, séchées avec soin à 110° et enfin calcinées. Les résultats furent les suivants :

Composition des éprouvettes	Après 30 jours	Après 1 an
Ciment pur avec . . . . 15 % d'eau	8,11	9,10
» . . . . 20 »	9,54	11,09
» . . . . 25 »	12,35	13,44
Ciment 1, sable 3 avec . 7,5 »	13,40 [6]	17,24 [6]
» » 10 »	14,49 [6]	20,44 [6]
Gâteaux de ciment pur avec 25 »	12,26	15,14
» » 30 »	13,89	16,87
» » 40 »	13,45	17,65
Ciment 50 grammes jeté dans 300 cc. d'eau	18,94	28,16

Les nombres montrent que les quantités d'eau qu'un ciment donné absorbe en un temps déterminé ne sont pas égales mais que, par suite de la porosité de la masse, elles présentent de petits différences. Plus loin on tire de ces nombres que l'accomplissement de la réaction dans le sens qui amène le dur—

(1) *Tonindustrie Zeitung*, 1893, n° 49. — (2) *Ton. Zeit.*, 1899, 782. — (3) *Ton. Zeit.*, 1901, 531.
(4) *Ton. Zeit.*, 1899, 785. — (6) Exprimés en % de ciment pur.

cissement du produit présente des oscillations ; le durcissement d'une éprouvette est diminué, quand on emploie un excès d'eau dans le mélange quoique la quantité d'eau combinée soit augmentée par cela même. Il y a à remarquer dans la suite que dans le cas en présence, où le ciment est conservé dans une grande quantité d'eau et maintenu suffisamment longtemps en mouvement par agitation, la quantité d'eau combinée est alors plus grande que celle qu'exige Le Chatelier dans sa réaction. On doit mentionner encore ici une remarque de Michaelis (1). Ce dernier a trouvé que du ciment lavé, d'une finesse extraordinaire, que l'on plaçait dans un tube de verre avec 150 centimètres cubes d'eau et que l'on séchait, après 4 semaines, sur l'acide sulfurique, donnait une perte au rouge de 27,53 °/₀ d'eau.

De ces observations il découle que la détermination de l'eau combinée apporte peu de lumière dans la nature des réactions qui ont lieu pendant la prise.

Action définitive de l'eau sur le silicate de calcium. — La méthode minutieuse employée par Rebuffat dans son travail sur le silicate de calcium semble conduire à d'intéressants résultats.

Mes recherches envisagent principalement l'action de l'eau, prise en quantité plus que suffisante pour dissoudre toute la chaux qui se trouve dans la quantité de substance que l'on projette dans l'eau. On se servait d'eau distillée, fraîchement bouillie, on passait la matière au tamis 200 (6 200 mailles au centimètre carré) et on la broyait à un degré de finesse extrême dans un mortier d'agate. 1 gramme de chaque substance fut traité par 750 centimètres cubes ou plus d'eau dans un flacon bien bouché et agité soigneusement. Après que le temps nécessaire s'était écoulé, on déterminait la quantité de chaux dissoute dans la solution claire par titration, on filtrait le résidu dans une atmosphère exempte de gaz carbonique et on séchait ce résidu dans le vide d'abord, au dessus de l'acide sulfurique, puis à 110° et on l'analysait. La substance ainsi séchée se montrait exempte d'acide carbonique. Dans ces recherches étaient seulement compris le ciments que l'on avait obtenus en employant la formule x ($3\,CaO.\,SiO^2$) + y ($CaO.\,Al^2O^3$) et qui contenaient de 3 à 5 °/₀ d'alumine.

Des faits qui correspondent aux chiffres du tableau, on peut tirer ce qui suit :

Quand on soumet du silicate de calcium très divisé à l'action d'une grande quantité d'eau pendant 30 jours et plus, comme il est nécessaire pour arriver à la dissolution de toute la chaux, il n'y a seulement qu'une partie de la chaux qui entre en dissolution et l'on obtient un résidu de silice hydratée retenant 1,5 à 2 équivalents de chaux pour un équivalent de silice.

Quoique l'on puisse voir que le résidu n'est pas d'une composition déterminée, ces recherches confirment la théorie de Rebuffat, qui dit que du silicate bibasique hydraté prend naissance pendant la prise et combat la théorie de Meyer soutenant que le produit de l'action de l'eau est un monosilicate anhydre.

Les expériences 1, 2 et 3 ont été faites avec du silicate tricalcique, que l'on avait cuit dans un four à gaz de Fletscher et qui n'était pas fondu. Les expériences 1 et 2 montrent qu'en prolongeant le temps de 29 à 93 jours, on agit peu sur la dissolution de la chaux et sur la composition du résidu. La composition répond à $3\,CaO.\,2\,SiO^2.\,3\,H^2O$ L'expérience 3 laisse reconnaitre qu'une augmentation de la quantité d'eau de 150 à 1 700 centimètres cubes n'élève pas la quantité de chaux dissoute et l'hydratation du résidu. En fait, moins de chaux s'est dissoute et le résidu s'approchait beaucoup de $3\,CaO.\,2\,SiO^2.\,2\,H^2O$. Ce résultat inattendu doit amener d'autres expériences, mais on peut vraisemblablement l'attribuer à la dilution de la solution de chaux, amenée par l'emploi de 1 700 centimètres cubes, car Rebuffat a prouvé que l'on dissolvait plus de chaux dans les silicates avec de l'eau calcaire qu'avec de l'eau pure.

C'est à un silicate tricalcique que l'on a eu recours dans les expériences 4 et 5 ; ce silicate avait été fondue au chalumeau. Au bout de 35 jours, on avait pour résidu $2\,CaO.\,SiO^2.\,0{,}7\,H^2O$. Après 228 jours on avait dissous plus de chaux et la quantité d'eau combinée avait augmentée.

TABLEAU I

	Silicate tribasique			Silicate tribasique fondu		Silicate tribasique et aluminate bibasique 3 °/₀ Al^2O^3	Silicate bibasique	Silicate bibasique en poudre
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**
Durée de l'immersion	29	93	32	35	228	39	32	30
Eau en centim. cubes par 1 gr.	750	750	1700	750	750	750	750	750
Chaux dissoute °/₀	33,60	33,35	31,41	22,68	25,20	29,40	6,72	8,30
Silice dissoute	0,26	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	1,42
Résidu :								
CaO	49,13	47,88	53,48	60,54	57,77	52,60	63,61	62,79
SiO^2	34,86	35,52	36,41	32,58	33,20	30,60	33,32	34,16
H^2O	15,86	15,98	10,22	6,72	10.00	12,56	2,52	1,08
Al^2O^3	N. D.	0.62	N. D.	N. D.	N. D.	3,60	0,92	1,74
Total	99,85	100,00	100,11	100,58	100,97	99,36	100,37	99,97
Equivalent de CaO pour 1 SiO^2	1,520	1,454	1,583	2,004	1,875	1,855	2.059	1,933
Equivalent de H^2O pour 1 SiO^2	1,539	1,510	0.943	0,691	1,000	1,381	0,254	0,109

(1) *Ton. Zeit.* ; **1899**, XXIII, 785.

Dans l'expérience 6 la matière était du ciment chauffé jusqu'à ramollissement, correspondant à la formule x ($3CaO\ SiO^2$) + y ($2CaO.\ Al^2O^3$) et qui renfermait 3 % d'alumine. On eut un résidu de composition indéterminée, semblable à ce que l'on avait obtenu avec du silicate tricalcique au bout de 228 jours.

Les expériences 7 et 8 furent faites avec un silicate bibasique, qui dans une expérience était traité par l'eau et dans l'autre était employé sous forme de poudre. Elles se comportèrent suffisamment de même au point de vue de l attaque par l'eau ; l'attaque fut légère et il y eut un résidu de composition semblable à celle de la substance originale. L'absorption d'eau était faible.

Eau combinée. — Afin de déterminer la prise d'eau des silicates bibasiques et tribasiques, on a jeté dans 100 centimètres cubes d'eau récemment bouillie, 5 grammes de chaque substance et, afin d'éviter le dépôt au fond du vase, on a agité. Ceci fut poursuivi pendant 30 jours et plus. Au bout de 4 ou 5 jours, des cristaux d'hydrate de chaux commencèrent à se déposer sur les parois des vases ; pendant 14 jours ils augmentèrent. Ce temps écoulé, on ne constata plus d'accroissement dans les cristaux. Le flacon qui renfermait le bisilicate ne laissa remarquer la présence d'aucun cristal. La formation de cristaux d'hydrates que l'on aperçoit souvent sur les éprouvettes de ciment est vraisemblablement à attribuer à la même cause qui n'entraîne pas la non dissolution de la chaux, car elle ne se produit plus dans l'eau dans laquelle on a projeté de la chaux.

Au bout de 30 jours, on décanta une partie de la liqueur claire et on titra sa teneur en chaux. Le résidu fut filtré dans une atmosphère exempte d'acide carbonique, séché d'abord dans le vide sur l'acide sulfurique, puis au bain d'air à 110° et enfin analysé. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

TABLEAU II

	Silicate tribasique		Silicate tribasique fondu		Silicate tribasique et aluminate bibasique avec 3 % Al^2O^3	Silicate bibasique	Silicate bibasique pulvérisé
	1	2	3	4	5	6	7
Durée de l'immersion	31	94	30	258	40	33	34
Chaux dissoute %	2,51	2,55	2,69	2,63	2,73	1,70	1,37
Chaux en cristaux %	1,72	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	0	0
Résidu :							
CaO	59.60	56,14	60,72	60,70	57.20	58,82	62,50
SiO^2	23,62	22,22	24.30	23.40	21,00	32,60	33,98
H^2O	16,20	21.46	13.29	14,92	18 30	7,78	2,30
Al^2O^3	N. D.	N. D.	0.56	N. D.	3,02	N. D.	0,82
Total	99,42	99,82	98,97	99,02	99,52	99,20	99,60
Eau combinée %	19,98	27,58	16,35	18,36	23,80	8,92	2,79

Par suite d'une erreur, on ne dosa la chaux contenue dans les cristaux que dans la première expérience Dans ce cas, on trouva 1,72 % de chaux qui, sous forme d'hydrate, correspond à 0,55 H^2O. La quantité de cristaux formés, semble dans tous les cas (à l'exception du silicate bibasique) être la même et le nombre 0,55 peut être employé dans les essais 2-5 pour représenter la prise d'eau.

L'eau combinée pour 100 de substance dans la dernière série représente le pourcentage de l'eau que l'on a ajouté au matériel, employé sec, et correspond aussi à l'eau contenue dans les cristaux d'hydrate et dans le résidu.

La chaux, dissoute dans la deuxième ligne, est exprimée en % de la substance sèche. Dans les expériences 1-5, la solution était saturée par la chaux (0,1254 — 0,1366 gr. par centimètre cube). Dans les expériences 6 et 7, faites sur du silicate bibasique, la solution n'était pas saturée par la chaux.

Les expériences 1 et 2 montrent qu'une importante augmentation du degré d'hydratation a lieu avec le silicate tribasique fondu quand on prolonge l'action de l'eau au-delà de 31 jours. La plus importante hydratation s'est manifestée avec le silicate tribasique non fondu dans l'expérience 4, après 94 jours elle était de 27,58 %. Ce résultat est inférieur à celui de Le Chatelier qui a été jusqu'à 35,4, il concorde assez bien avec les données mentionnées plus haut, de Meyer. Celui-ci a trouvé que le ciment, quand on lui ajoute une grande quantité d'eau, absorbe 27,26 % en 4 semaines.

Le silicate tribasique fondu (expériences 3 et 4), prend moins d'eau notablement que le silicate non fondu et entre 30 et 258 jours, on ne remarque qu'une faible augmentation dans l'hydratation.

Les silicates bibasiques, jetés dans l'eau sous forme de poudres, donnent assez peu de chaux pour qu'au bout de 33 à 34 jours 100 centimètres cubes d'eau soient encore à peine saturés. Le bisilicate refroidi par projection dans l'eau absorbe encore plus d'eau que le matériel sous forme de poussière ; la quantité d'eau absorbée était de 8,92, c'est-à-dire de 2,79 %. Cette recherche permet, aussi loin qu'il est possible, de confirmer l'hypothèse de l'existence d'une forme active et d'une forme inactive du silicate bibasique et coïncide avec les observations de Rebuffat.

Action d'une solution de sucre sur du silicate tribasique hydraté. — Il m'a paru intéressant d'étudier, au moyen d'une solution de sucre, l'élimination de l'hydrate qui se trouvait dans le résidu de l'action

de 100 centimètres cubes d'eau sur 5 grammes de silicate tribasique. Je voulais établir par cette étude si le silicate formé hydraté de composition semblable, était celui que l'on avait obtenu par l'action de 750 centimètres cubes d'eau sur 1 gramme de substance.

Des prises d'essai de 1 gramme chacune du résidu de l'expérience 3 (5 grammes de silicate tribasique immergé dans l'eau pendant 30 jours) furent traitées par 200 centimètres cubes d'une solution de sucre à 10 %. Après 29 jours et 186 jours la solution fut titrée, le résidu filtré, séché et analysé. Les résultats furent les suivants :

	Après 29 jours	Après 186 jours
Chaux dissoute %	24,64	24,10
Résidu :		
CaO	49,40	42,80
SiO^2	35,20	31,30
H^2O	15,12	26,50
Total	99,72	100,60
Equivalents de CaO pour 1 SiO^2	1,513	1,475
Equivalents de H^2O pour 2 SiO^2	1,608	2,841

Quand nous comparons ces nombres avec ceux donnés par l'expérience 4, nous voyons que le traitement de 1 gramme de silicate tribasique fondu par 750 centimètres cubes d'eau pendant 35 jours et le traitement de 5 grammes de la même substance par 100 centimètres cubes d'eau pendant 30 jours donnent un produit de compositions tout à fait différentes. Celle-ci, avec un grand excès d'eau, s'approchait de $2CaO.SiO^2\,1,5H^2O$ et, avec une quantité d'eau limitée et traitement par l'eau sucrée, était voisine de $3CaO.2SiO^2.3H^2O$. Une action prolongée de la solution sucrée (166 jours) ne dissout pas plus de chaux en fait, mais élève l'hydratation du résidu qui est alors voisin de la formule $3CaO.2SiO^2\,6H^2O$. Des recherches ultérieures, sur l'action d'un courant d'eau prolongée sur les silicates et sur la composition des gâteaux ayant fait prise, sont entreprises et doivent être publiées plus tard.

Conclusions. — 1) Le silicate tricalcique $3CaO.SiO^2$ s'obtient quand on cuit au rouge blanc un mélange intime de carbonate de chaux et de silice à un état extrême de division. Quand on prépare de cette manière le silicate, ce produit ne varie pas de volume et est exempt de chaux libre et de silice; il a un poids spécifique de 3,055. Il manifeste des propriétés incomplètes au point de vue du durcissement, qui vraisemblablement sont à attribuer à sa porosité et à l'emploi d'une grande quantité d'eau pour en faire une masse plastique.

2) Le silicate tricalcique que l'on a fondu au chalumeau est bi-réfringent et possède un poids spécifique de 3,022. Pulvérisé et mêlé à l'eau, il fait prise lentement, sans variation de volume et durcit aussi bien que le meilleur ciment de Portland.

3) Quand on maintient des mélanges de carbonate de calcium et de silice 2 heures au rouge, il se forme des combinaisons basiques. Un peu de silice reste non combinée, s'il n'y a pas en présence au moins 2 1/2 mol. de chaux pour 1 molécule de silice. Ainsi :

$CaO + SiO^2$ donne du silicate bibasique et de la silice libre.

$2CaO + SiO^2$ donne une union de 2,7 CaO et 1 SiO^2 avec mise en liberté de silice.

$2,5\,CaO + SiO^2$ et $3\,CaO + SiO^2$ donnent de la chaux libre et pas de silice libre.

Au rouge blanc, les silicates mono, bi ou tribasiques sont complètement formés. Ces expériences ont été renouvelées et étendues à des conditions de température déterminée.

4) La quantité d'eau qui entre en combinaison dans un ciment donné pendant un temps déterminé, dépend de combinaisons mécaniques et change avec la porosité de la masse. Dans une prise d'essai provenant d'une matière compacte, il n'était entré en combinaison que 10 % d'eau au bout d'un an. Quand on apporte le même ciment dans une grande quantité d'eau, l'absorption d'eau peut atteindre 27 %. La détermination de l'eau absorbée apporte peu de lumière sur la nature des réactions ayant lieu pendant le durcissement.

5) Quand on introduit du silicate de chaux dans une quantité d'eau suffisante pour dissoudre toute la chaux existante, les résidus sont de composition tout à fait indéterminée et perdent leur chaux par une action prolongée de l'eau. Ils ont par suite la composition suivante :

Silicate tribasique non fondu immergé pendant 29 et 93 jours : $3CaO\;2SiO^2\;3H^2O$.

Silicate tribasique fondu immergé pendant 35 et 228 jours : $2CaO.SiO^2H^2O$.

6) L'action d'une quantité d'eau insuffisante pour dissoudre toute la chaux (100 centimètres cubes sur 5 grammes de silicate pendant 30 jours), celle-ci ayant subi un traitement dans l'eau sucrée de 29 et 186 jours, donne un résidu s'approchant de $3CaO.2SiO^2\;3H^2O$ et de $3CaO.2SiO^2\;6H^2O$.

Le silicate tricalcique dans le ciment Portland.

Par **M. Albert Meyer.**

(*Tonindustrie Zeitung*, XXVI, 1895.)

Les derniers travaux qui ont été publiés dans le cours de cette année sur la constitution du ciment Portland laissent encore des doutes sur la question de la présence du silicate tricalcique dans le ciment Portland anhydre.

Il me semble utile de donner un rapide coup d'œil sur quelques faits que j'ai réunis au cours d'un travail commencé il y a plus d'un an, quoique la partie expérimentale de mes recherches ne soit pas assez avancée pour me permettre une publication plus complète.

Auparavant, il ne me semble pas superflu de rappeler en quelques mots comment Le Chatelier a découvert le silicate tricalcique en 1887.

En examinant au microscope polarisant des plaques minces de klinker de ciment, Le Chatelier a reconnu la présence de deux éléments constituants dans chaque échantillon, éléments qui sont les principaux matériaux de ces klinkers. Le premier, et celui qui se présentait le plus abondamment, était en forme de cristaux incolores pseudo-cubiques, à contours très nets et possédant la bi-réfringence. Le second est fondu, il est proportionnellement très coloré, est bi-réfringent sans manifester un facies cristallin qui lui soit propre.

Voici donc deux éléments complètement différents, faciles à reconnaître et dont la présence a été établie sans aucun doute par ceux qui se sont occupés de l'étude du ciment au microscope, comme Féret, Törnebohm et d'autres expérimentateurs.

Le Chatelier a appelé le premier de ces éléments silicate tricalcique au moment où il reconnaissait sa présence avec l'aide du microscope (polarisation dans les lames minces de grappiers provenant de la fabrication de la chaux de Lafarge et de Paviers). On ne trouvait pour ainsi dire pas d'alumine et d'oxyde de fer ; la silice et la chaux s'y rencontraient dans le rapport moléculaire de 1 à 3. Il a retrouvé ces mêmes cristaux qui forment le principal constituant du ciment, mais, en plus grande proportion, là où la masse fondue était moins abondante. Cette remarque a une grosse importance, car elle paraît avoir été oubliée ou laissée de côté par les auteurs qui n'ont pas voulu admettre l'existence du trisilicate.

Par les différentes expériences que j'ai faites, je suis arrivé aux mêmes conclusions concernant la présence de ce corps, que Le Chatelier.

Rien n'est d'ailleurs plus facile que de se rendre compte de l'existence de ces cristaux, que l'on peut apercevoir en examinant la cassure des klinkers de ciment, soit à l'aide d'une loupe, soit même à l'œil nu quand on les fait miroiter à la lumière. Il suffit de frotter l'une contre l'autre les faces de ces klinkers pour en recueillir une poudre, qui se compose pour la plus grande partie de cristaux brisés, facile à étudier à l'aide du microscope.

On a déjà remarqué cependant, en se rendant à l'hypothèse de Törnebohm, que ces cristaux n'étaient pas du silicate tricalcique, mais qu'ils ne se trouvaient qu'en présence d'aluminate, par suite qu'ils n'avaient pas d'individualité propre, mais qu'ils étaient étroitement liés avec l'aluminate. Alors, comme les aluminates proprement dits sont incolores aussi bien que les silico-aluminates calcaires, cette hypothèse n'était acceptable que sous certaines conditions (1).

J'ai décidé de préparer, par voie synthétique, des ciments qui ne renfermeraient pas d'alumine ou, pour mieux dire, j'ai fait usage d'autres fondants afin d'essayer d'obtenir du silicate tricalcique. Dans ce but, j'ai fait choix de corps pouvant fournir une masse fusible colorée (dans laquelle l'alumine n'était pas présente), afin de mieux pouvoir distinguer les cristaux (2).

J'ai pris des oxydes métalliques comme ceux de fer, de manganèse, etc., pour former cette masse. L'étude microscopique de ces produits ne laisse aucun doute d'ailleurs. On a comme principal constituant des cristaux incolores, semblables à ceux du ciment, enrobés dans une masse diversement colorée suivant l'oxyde employé, et qui sont seulement formés de chaux et de silice, dans le rapport du silicate tricalcique. On arrive, avec les températures employées dans les laboratoires, à obtenir un produit fondu dans lequel j'ai pu distinguer plusieurs fois, soit à la loupe, soit à l'œil nu, des cristaux qui se présentent sous l'aspect de concrétion à l'intérieur de la masse fondue et qui sont identifiables, par l'examen au microscope polarisant, avec le silicate tricalcique de Le Chatelier, sans aucun doute.

Un des corps ainsi obtenus a été essayé au point de vue de la prise et de la résistance à la traction. Le temps de prise est extraordinairement long ; la résistance à la traction du mortier normal 1 : 3 a été :

Après 3 jours	Après 7 jours	Après 28 jours
0 kil.	5,2 kil.	23,7 kil.

Ce qui montre que le silicate tricalcique est très difficilement attaquable par l'eau.

Dans le ciment Portland, la prise aussi bien que le durcissement sont, dans les premiers jours, occasionnés par la présence des aluminates qui, à mon avis, ne sont qu'en très faible quantité et que l'on rencontre à peine dans le ciment cuit normalement, plutôt que par celle des silico-aluminates.

Le silicate tricalcique semble, à propos du durcissement, être la combinaison qui joue le rôle principal.

Un autre point et non un des moindres, d'autant plus qu'il se prête à la constatation de la présence du silicate tricalcique, est la marche de l'hydratation et de la destruction du ciment Portland et des différents produits obtenus par synthèse en employant la chaux, la silice et les oxydes métalliques.

Je donnerai ici un court aperçu des conclusions auxquelles je suis arrivé et je prendrai la permission de mettre en évidence quelques-uns des points principaux d'un travail que je livrerai bientôt à la publicité.

Voici rapidement la marche suivie dans les expériences et quelques-unes des méthodes suivies.

(1) O. Rebuffat. — *Tonindustrie Zeitung*, 1902, 1580.

(2) Törnebohm a essayé de séparer ces cristaux en employant l'iodure de méthyle pour les faire flotter, par suite de leur différence de densité. Il a obtenu un produit, par ce mode de séparation, qui s'est montré comme étant très impur et dont l'analyse se rapprochait de la composition du ciment Portland. Cela ne prouve pas que les cristaux de Le Chatelier renfermaient de l'alumine, mais le résultat négatif ainsi obtenu montre simplement que la méthode de séparation ne peut conduire à aucun résultat, comme cela du reste a été remarqué par W. Frésénius, par le Dr Michaelis et établi par d'autres. Cette méthode, employée par Ljamin pour la séparation de l'hydrate de chaux qui se trouve contenu dans le ciment hydraté, l'a conduit à des résultats qui ne supportent aucune discussion.

1° J'ai cherché à déterminer les différentes périodes de l'hydratation provenant de l'hydratation des produits cités plus haut, afin de suivre d'une manière rigoureuse la marche de la réaction.

Dans ce but, je pensais à utiliser la méthode dont Rebuffat (1) a tiré parti récemment et qui consiste à laisser digérer les corps à étudier dans une solution de sucre blanc candi à 10 %, ce qui amène à dissoudre au moment même où elle se produit la chaux hydratée qui prend naissance pendant l'hydratation.

J'ai rencontré des difficultés nombreuses à appliquer cette méthode. L'allure de l'hydratation n'est pas la même quand on fait usage d'eau distillée ; l'eau sucrée paraît exercer avec le temps une action décomposante sur la molécule des combinaisons citées plus haut, de telle sorte que, par exemple, les composés ferriques se détruisant, le fer a une tendance à passer dans la liqueur. La difficulté en face de laquelle on se trouve, en outre, de déterminer l'alumine et le fer en présence du sucre, m'ont amené, à la suite des faits que je viens d'énoncer, à ne plus employer cette méthode et à chercher une méthode plus sûre.

Après avoir essayé plusieurs réactifs, j'ai choisi la formaldéhyde en solution aqueuse qui dissout énergiquement la chaux hydratée, sans exercer d'action ultérieure comme l'eau distillée. Cette manière de faire a donné des résultats nets et concordants.

Je décris ici la marche de l'opération : de 1 à 5 grammes de la substance à examiner, réduite à l'état de poudre très fine, sont traités par 100 fois leur poids d'eau distillée, en suivant les règles habituelles. Au moment choisi pour déterminer la chaux hydratée, j'ai ajouté 10 centimètres cubes d'une solution à 40 % de formaldéhyde. On se sert du formol du commerce qui doit avoir une réaction neutre. Après avoir agité fortement pendant 5 minutes, on filtre rapidement et le résidu est lavé avec quelques centimètres cubes d'eau distillée

Le filtrat est acidifié par l'acide chlorhydrique, l'excès de formaldéhyde chassé par la chaleur et après addition d'ammoniaque, ce par quoi on s'assure qu'il n'y a ni silice ni sesquioxyde, la chaux est précipitée par l'oxalate d'ammonium et dosée par pesée. Un dosage de l'acide sulfurique est également nécessaire, car une partie du sulfate de calcium est entrée en solution.

2° Afin de pouvoir déterminer l'eau fixée dans la molécule par hydratation, j'ai eu recours aux deux méthodes suivantes :

a) Après la détermination de l'eau d'hydratation et de l'acide carbonique, j'ai fait une série d'essais dans lesquelles une partie de la substance était exposée graduellement à une température supérieure à 100° jusqu'à poids constant, afin de voir si la substance ne perdait pas une partie de son eau, à la suite d'une deshydratation partielle.

b) La substance hydratée par l'eau et débarrassée de chaux libre, fut traitée à nouveau par l'eau et l'eau fut renouvelée jusqu'à ce qu'une goutte de phénolphtaléine ne laissât plus constater de coloration rouge.

Par cette méthode, une nouvelle quantité de chaux fut enlevée et des déterminations de l'eau d'hydratation et d'acide carbonique furent trouvées semblables à celles effectuées sur les matières débarrassées de chaux.

Le résultat m'amène aux conclusions qui vont suivre.

Peu de temps après la publication de mon premier travail (2), j'étais contraint de modifier ma manière de voir sur la théorie de l'hydratation du ciment Portland en tant que, par l'hydratation du silicate tricalcique, ce n'est pas le métamonosilicate de calcium :

```
     O
    / \
Si = O > Ca
    \ /
     O
```

qui se forme, mais un silicate bicalcique hydraté de la formule générale $SiO^2 . 2CaO . H^2O$.

D'après Rebuffat, on avait un silicate bicalcique à 1/2 molécule d'eau et d'après K. Zulkowski (3) (sur le travail duquel j'ai tout récemment fait des observations par la publication d'une analyse dans la *Tonindustrie Zeitung*), on aurait aussi un silicate du type $SiO^2.2CaO.H^2O$ qui, d'après cet auteur, serait un métasilicate bicalcique hydraté de formule :

```
      / O. Ca. OH
Si = O
      \ O. Ca. OH
```

provenant de l'hydratation directe du métasilicate bicalcique qui doit, d'après lui, se rencontrer avec un excès de chaux vive dans le ciment anhydre.

Les nombreuses expériences que j'ai entreprises en suivant les méthodes précédentes, m'ont montré irréfragablement que le grand excès de chaux hydratée, que Ljamin a trouvé dans les ciments avec sa méthode de séparation par différence de densité et que Zulkowsky (4) semble approuver, doit être attribuée vraisemblablement à une faute importante dans la méthode employée.

Je n'ai jamais pu reconnaître plus d'un tiers de la chaux comme étant à l'état libre, même dans les ciments qui étaient hydratés depuis plusieurs années.

---

(1) *Gazetta chimica Italiana*, 1868. — (2) Etude sur la constitution du ciment Portland, Bucarest.
(3) Zulkowsky. — *Zur Erhärtungs theorie der hydraulischen Bindemittel*, Berlin, 1900, 20. — *Mon. Scient.*, **1903**, 663.
(4) *Tonindustrie Zeitung*, 1900, 1728.

Les quantités de chaux, de même que les quantités d'eau qui restent fixées dans les produits d'hydratation, aussi bien dans le ciment Portland que dans tous les autres produits obtenus synthétiquement, y compris un ciment kaolinique, ne laissent aucun doute sur la présence d'un silicate bicalcique qui est hydraté avec 1 molécule d'eau.

L'équation représentant l'hydratation donnée par moi précédemment en raison de sa simplicité et de sa vraisemblance doit être considérée comme inexacte ; je n'ai encore eu jusqu'ici aucun réactif certain pour séparer avec sûreté la chaux libre hydratée et l'on doit convenir que ma nouvelle manière de voir a fortement ébranlé et bouleversé les résultats de Ljamin.

Il reste encore à déterminer la constitution que possède ce silicate bicalcique.

Pour atteindre ce résultat, les deux méthodes données plus haut pour déterminer la déshydratation et amener le départ de la chaux, qui ont été appliquées aux produits à étudier, m'ont rendu d'excellents services.

Le silicate bicalcique, séché sur l'acide sulfurique ou à 100°, contient 1 molécule d'eau. Vient-on à élever à 160° la température, la moitié de l'eau combinée se dégage, ce qui signifie que la molécule doit être doublée. Le restant de l'eau se dégage seulement à une température qui se trouve au-dessus de 200°.

Nous ne pouvons pas avoir devant nous un silicate dérivant de l'acide métasilicique, car dans ce cas, les deux hydroxydes sont liés à la chaux et se comporteraient comme dans la chaux hydratée, où ils se dégagent à une température beaucoup plus élevée.

$$Si{=}O \begin{cases} OCa.\ OH \\ OCa.\ OH \end{cases}$$

Quand on va plus loin, quand on enlève la chaux des produits au moyen de l'eau distillée en allant jusqu'à la neutralité, on arrive à un silicate hydraté qui, séché à 100°, est : $2\,SiO^2.\ CaO.\ 3\,H^2O$.

On voit que par l'action de l'eau, on n'arrive pas à la formation d'un silicate monocalcique, ce qui serait arrivé si les silicates traités avaient été des silicates dérivés de l'acide métasilicique.

$$Si{=}O \begin{cases} O.\ Ca.\ OH \\ O.\ Ca.\ OH \end{cases} = Si{=}O \begin{cases} O \\ O \end{cases} Ca + Ca(OH)^2$$

D'un autre côté, la quantité d'eau fixée est trop grande pour provenir de l'acide métasilicique qui ne peut, au maximum, que mettre en liberté 1 molécule d'eau pour chaque molécule d'acide silicique.

Le résidu du traitement par l'eau distillée ne contient pas d'acide silicique libre, ce n'était donc pas un mélange d'acide silicique et d'un silicate plus basique, comme on aurait peut-être pu le présumer.

Ces considérations montrent que le silicate : $2\,SiO^2.\ CaO.\ 3\,H^2O$, dérive de l'acide orthosilicique et que la formule qui peut lui convenir est :

$$Ca \begin{cases} O - Si \begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases} \\ O - Si \begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases} \end{cases}$$

Car ce corps tire son origine de notre silicate bicalcique même, ce dernier doit aussi posséder une double molécule comme cela a été montré par la perte de la moitié de son eau d'hydratation à 100°. Sa formule de constitution serait alors $2\,SiO^2.\ 4\,CaO.\ 2\,H^2O$.

$$Ca \begin{cases} Si \begin{cases} OH \\ O.\ Ca.\ OH \\ O \end{cases} \\ Si \begin{cases} O \\ O.\ Ca.\ OH \\ OH \end{cases} \end{cases} \!\!\!\! \begin{matrix} \\ Ca \\ \end{matrix}$$

Ce corps, perdant 1 molécule d'eau à 160° devra donner une anhydrite partielle de la forme :

$$Ca \begin{cases} OSi - O.\ Ca.\ OH \\ \quad O \\ \quad\quad Ca \\ \quad O \\ OSi - O.\ Ca.\ OH \end{cases} O$$

Ce silicate bicalcique peut donc correspondre ni à l'une ni à l'autre des formules déjà proposées pour représenter la constitution d'un silicate bicalcique :

$$Si \begin{cases} O \\ O \end{cases} Ca \quad \begin{cases} O \\ O \end{cases} Ca \qquad\qquad Si{=}O \begin{cases} OCa \\ OCa \end{cases} O$$

Ortho

Mais il peut dériver, comme hydrate, d'une combinaison qui n'est autre que notre silicate tricalcique qui doit aussi être conçu comme une double molécule et pour lequel doit être justifiée la formule de constitution proposée par moi :

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\quad \diagup OCa \diagdown \\ \qquad\quad O - Si \lt \qquad\qquad O \\ \quad\diagup \qquad\quad \diagdown OCa \diagup \\ Ca \qquad\qquad\quad \diagdown O \diagdown \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad Ca \\ \quad\diagdown \qquad\quad \diagup O \diagup \\ \qquad\quad O - Si \lt OCa \diagdown \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad O \\ \qquad\qquad\qquad \diagdown OCa \diagup \end{array}$$

L'équation de l'hydratation du principal constituant du ciment Portland ou de ses dérivés peut être alors établie comme il suit :

I $$2(SiO^2.\ 3CaO) + Aq = 2(SiO^2\ 2CaO.\ H^2O) + 2Ca(OH)^2.$$

Sous des circonstances déterminées, comme le lavage de l'hydrate de chaux formée ou la carbonatation de celle-ci, la réaction peut se produire en partie jusqu'aux limites suivantes :

II $$2(SiO^2\ 2CaOH^2O) + Aq = 2SiO^2CaO.\ 3H^2O + 3Ca(OH)^2.$$

Ici s'arrêtent les renseignements préalables que j'ai voulu publier tout d'abord, car j'ai pensé qu'ils pouvaient présenter quelque intérêt au moment où l'on discutait si fort la question de la présence ou de l'absence du silicate tricalcique.

La présence du silicate tricalcique dans le ciment anhydre peut être acceptée avec assurance plus facilement que celle d'un métasilicate bicalcique et d'un excès de chaux vive.

De certains points de la pratique de la fabrication du ciment découle une série de faits qui combattent l'admission de l'existence de chaux libre dans le ciment non hydraté.

1. Un très léger excès de chaux dans la composition d'un ciment amène un changement de volume ; 1/2 $^0/_0$ suffit pour cela.

2. Un broyage grossier des matières premières ou un manque d'homogénéité dans le mélange, conduit également à une variation de volume, même quand la chaux est en quantité normale.

3 Une plus petite quantité de chaux que la quantité normale amène l'éclatement du ciment pendant le refroidissement.

Le métasilicate bicalcique que Zulkowski a admis comme présent dans le ciment Portland non hydraté, à la place de la chaux libre existe, mais dans une autre série de produits, les ciments de laitiers.

Dans ces derniers produits, la solidification est due à l'hydratation du métasilicate tricalcique, cette hydratation doit avoir lieu en présence de chaux hydratée, car sans cela l'action de l'eau serait tout autre ; elle amènerait vraisemblablement la séparation du métasilicate bicalcique en silicate monocalcique et hydrate de chaux

$$Si = O \begin{array}{l} \diagup OCa \diagdown \\ \qquad\quad O \\ \diagdown OCa \diagup \end{array} + Aq = Si = \begin{array}{l} \diagup O \diagdown \\ \qquad Ca \\ \diagdown O \diagup \end{array} + Ca(OH^2).$$

comme on peut le constater au moyen de la formaldéhyde. Cette action se prolongera jusqu'à ce qu'il y ait une quantité de chaux hydratée suffisante pour que l'hydratation puisse suivre son cours normal.

Il y a entre le ciment Portland et le ciment de laitiers une différence, car, aussi bien dans l'état anhydre que dans l'état qui suit l'action de l'eau, les silicates qui forment ces combinaisons sont dans le ciment Portland le silicate tricalcique et son dérivé l'orthosilicate, dans le ciment de laitiers le métasilicate bicalcique.

Je doute encore que l'on puisse obtenir facilement le silicate tricalcique pur chimiquement, par simple mélange et fusion des éléments. car il manque un facteur influent pour la réussite, c'est le fondant dans lequel la chaux et la silice peuvent se trouver dissoutes et duquel le trisilicate puisse cristalliser une fois la saturation obtenue.

Pour arriver par synthèse à préparer le silicate tricalcique à l'état de pureté, il me semble aussi que l'emploi des fondants de diverses sortes et l'identification du silicate obtenu mélangé dans la masse fondue pourrait suffire avec l'examen comparatif du silicate tricalcique brut au point de vue de ses propriétés hydrauliques.

Cette identification est facile en recourant au microscope polarisant, surtout si l'on emploie des fondants possédant une coloration. De cette manière, on peut reconnaître sûrement l'existence du silicate tricalcique et anéantir les théories qui lui sont opposées.

Je me permettrai d'ajouter quelques critiques sur les publications récentes touchant la constitution des ciments.

Je ne partage pas l'opinion de Zulkowski que le ciment Portland hydraté doive renfermer, à côté du silicate dicalcique, de l'aluminate bicalcique et en outre du ferrite bicalcique.

La quantité d'hydrate de chaux, mise en liberté par l'hydratation et que l'on peut facilement constater, est trop grande pour justifier cette proposition.

D'ailleurs, l'alumine aussi bien que le fer, sont combinés à la silice, de telle sorte que dans les produits que j'ai maniés, il ne m'est jamais arrivé, soit par l'action de l'eau, soit par l'introduction d'un courant passager de gaz carbonique qui maintenait la matière en suspension, de séparer le fer de la silice.

Quand l'alumine et le fer se trouveraient dans le ciment à l'état d'aluminate ou de ferrite de calcium, on aurait, en faisant agir de l'eau distillée à plusieurs reprises, une séparation de ce corps avec mise en liberté de chaux hydratée, comme il est facile de s'en rendre compte d'une manière suffisante, avec l'équation de l'hydratation comme la donne Zulkowski.

Mais lorsqu'une substance renfermant un aluminate est traitée par suffisamment d'eau, de l'alumine entre en solution aussi bien que la chaux, comme l'ont montré les travaux de Le Chatelier et de Rebuffat.

Je n'ai jamais établi de perte d'alumine dans le résidu traité et débarrassé de chaux par traitement au moyen de l'eau.

Si le fer se trouvait dans le ciment à l'état de ferrite bicalcique, la couleur du ciment hydraté serait jaune brun et cette couleur passerait bientôt au brun, par suite de l'action de l'acide carbonique, comme cela arrive dans les ciments légèrement cuits ou dans les ciments romains. La couleur du ciment qui a fait prise reste la même pourtant, même après une action durable de l'acide carbonique. Cette coloration gris verdâtre, que l'on constate dans le ciment hydraté et qui paraît plus pâle en présence de la chaux, est régénérée quand le ciment est débarrassé de l'excès de chaux, soit par l'eau, soit par la formaldéhyde Elle provient de produits fondus, ferrifères, que le ciment contient sans restriction à l'état de silicates.

Je me réserve de revenir plus tard sur cette question, lorsque j'aurai l'occasion de répondre aux objections faites par Rebuffat (1). Je profite de la circonstance pour réfuter une objection qui m'a été faite l'an dernier à côté de Ludwig (2). Je n'ai jamais eu l'intention, dans mes publications, de vouloir établir une autre formule de constitution que celle du silicate tricalcique. J'ai donné, pour les fontes contenant des sesquioxydes, non une formule de constitution, mais une formule de saturation, dans laquelle je donnais à entendre que la limite supérieure possible dans le ciment quand, à côté du silicate tricalcique, il y a 6 molécules de chaux pour chaque molécule de silice et de sesquioxyde ensemble. C'est donc un mélange de silicate tricalcique et d'un fondant dont le plus haut degré de saturation est exprimé par la formule $SiO^2 . R^2O^3 . 6CaO$. Je me suis exprimé même de la manière suivante (3): « Il n'est cependant pas probable que le célite (fondant) ne soit pas une combinaison simple, mais un mélange vitrifié, variant suivant le cas. » Je pense que s'il y a eu erreur, cette discordance provient de ce que la publication était écrite en français.

Comme conclusion je pourrais encore faire remarquer que la plupart des travaux faits sur la constitution du ciment sont partis d'un point de vue trop peu général et que la majorité des auteurs se sont laissé conduire plus ou moins par une série plus ou moins limitée, ou aussi quelquefois par un seul facteur, sans se mettre devant les yeux la généralité de la question et en ayant la tendance de vouloir édifier une théorie sur les résultats de travaux conduits de cette manière. Cette théorie n'était plus alors soutenable, quand on examinait la question d'un autre point de vue dans la suite.

La conclusion est qu'il y a presque autant de théorie que d'auteurs. La solution n'est pas aisée, car on ne doit pas se contenter de déterminations obtenues, soit par des quantités d'eau d'hydratation, soit au moyen des bases qui ont été mises en liberté. On doit avant tout rechercher une exposition précise des combinaisons mélangées contenues dans la masse avec lesquelles on a affaire et essayer autant que possible de les séparer, afin de pouvoir étudier leurs propriétés dans leurs transformations successives.

L'emploi du microscope polarisant qui permet d'individualiser les corps dans un mélange à l'aide de leurs propriétés cristallines et de les reconnaître est une aide de premier ordre que l'on ne doit pas omettre.

En ne suivant pas ces règles dont on ne devrait jamais se départir, on s'expose légèrement au danger de supposer et de vouloir rechercher dans les produits hydrauliques des corps qui ne peuvent s'y trouver. Une théorie établie de cette sorte est bâtie sur le sable et constitue malheureusement un travail inutile.

Il est loin de moi, par ces observations sur les recherches encore à effectuer sur la constitution du ciment, de vouloir établir une conclusion. Cette question, pour être résolue, demande peut-être des preuves diverses et peut-être jusqu'à des expériences sur la vitesse d'hydratation ; de celles-ci on tirera encore des justifications pour la théorie du silicate tricalcique.

Je me contente de la conviction que j'ai d'avoir porté la question de la constitution du ciment Portland dans une eau navigable.

(1) *Tonind. Zeit.*, 1902, 1583.
(2) *Id.*, 1901, 2085.
(3) *Bull. Soc. des Sciences*, Bucarest, 1900, 666.

VARIA

Nouvelles considérations sur la théorie élastique de la lumière

A PROPOS D'UN RÉCENT OUVRAGE DE M. H. CHIPART (1)

Par **M. G. Quesneville**.

Le titre de théorie *élastique* de la lumière que nous employons au moment même où un récent ouvrage de M. H. Chipart, intitulé *Théorie gyrostatique de la lumière*, vient de paraître, montre suffisamment ce que nous voulons continuer à défendre. Lord Kelvin, comme le rappelle M. H. Chipart, admet que l'éther est un milieu dénué de rigidité élastique et uniquement doué de rigidité gyrostatique. En faisant l'hypothèse d'atomes-tourbillons, créés au sein d'un liquide incompressible, on aurait la représentation d'un milieu isotrope pourvu de rigidité gyrostatique et d'inertie et cependant impondérable, et ce milieu serait analogue à l'éther.

Dans la théorie élastique, la transversalité est impossible, alors qu'elle découle naturellement des équations du mouvement dans un milieu gyrostatique quand on passe des équations de ce milieu à celles de Fresnel. Ainsi il ne resterait plus rien des théories élastiques de Fresnel, Cauchy, Neumann, etc., et c'est pour les remplacer que M. H. Chipart a développé son mémoire.

Or, ce qui frappe tout d'abord, quand on parcourt cet ouvrage, sans figure démonstrative, sans détails suffisants, que l'auteur semble avoir écrit pour lui-même comme un memento, plutôt que pour le lecteur qui, pouvant ne pas connaître la question, serait bien aise qu'on se mit à sa place, c'est que l'on n'y trouve *absolument rien* sur la nouvelle théorie de la lumière dans le vide. Il semble qu'en dehors des cristaux il n'y ait pas d'Optique. Cependant, lorsque Fresnel établit la théorie des ondulations, il le fit pour expliquer et les phénomènes d'interférences dans l'air et la diffraction. Il rendit compte, dans leurs moindres détails, des expériences de diffraction en admettant que les mouvements vibratoires des molécules de l'éther suivent les mêmes lois que les oscillations infiniment petites d'un pendule. C'est-à-dire que ε désignant le déplacement d'une des molécules de l'onde plane on avait dans un plan perpendiculaire à la direction de propagation :

$$(1) \qquad \frac{d^2\varepsilon}{dt^2} = \mathrm{F}\varepsilon.$$

Cette formule peut être considérée comme une formule expérimentale à laquelle on arrive sans faire aucune hypothèse sur la nature du milieu éther.

On est donc toujours en droit de l'invoquer pour l'éther du vide, et il n'était pas permis de la passer sous silence, sous prétexte, comme nous le verrons, que dans les milieux cristallins elle doit toujours s'accompagner d'une autre qui lui enlève son caractère de transversalité. Il était d'autant plus important d'examiner les phénomènes d'interférences et de diffraction que la première chose à se demander était de savoir *si l'élasticité de l'éther participe de la nature de l'élasticité du milieu pondérable qu'il remplit.*

Si nous nous reportons aux formules de la double réfraction établies par Fresnel, Cauchy et tous les auteurs dans l'hypothèse d'un éther fictif, c'est-à-dire participant (comme le montre sa densité) de la nature du milieu pondérable, nous voyons qu'en prenant l'axe des z pour direction de la propagation la formule du rayon ordinaire, par exemple, sera

$$(2) \qquad \frac{d^2\xi}{dt^2} = \mu \frac{d^2\xi}{dz^2}.$$

Or, la formule (1) pour un déplacement parallèle à l'axe des x donnerait de même

$$(1^{\text{bis}}) \qquad \frac{d^2\xi}{dt^2} = \mathrm{F}\xi.$$

Ainsi, dans la théorie élastique, il y avait ce que nous indiquons pour la première fois, une différence fondamentale dans la manière de représenter tout d'abord le mouvement vibratoire de l'éther dans l'air et dans un cristal biréfringent.

On voit donc combien il était indispensable, dans la nouvelle théorie gyrostatique de la lumière, de nous présenter cette théorie pour les phénomènes observés dans l'air.

Nous allons montrer pourquoi les partisans de la théorie gyrostatique se sont bien gardés de le faire.

---

(1) H. Chipart, ingénieur des mines. — *La théorie gyrostatique de la lumière*, Gauthier-Villars, Paris, 1904 (1 vol. in-8° de 188 pages).

Il faut revenir, dit M. H. Chipart, aux équations fondamentales de la Mécanique sous leurs formes les plus générales, données par Lagrange, savoir :

$$(3) \qquad \rho \frac{d^2\xi}{dt^2} = \left(\frac{dQ}{dz} - \frac{dR}{dy}\right) + \frac{dN_1}{dx} + \frac{dT_3}{dy} + \frac{dT_2}{dz};$$

. . . .

mais il ne faut pas oublier que ces équations, *tirées du principe de d'Alembert*, expriment l'équilibre *des forces de* LIAISON, que l'on rencontre *dans les solides*. Or, si l'éther participe de la nature du milieu, où sont les liaisons, qui permettent d'admettre une rigidité gyrostatique de cet éther de l'air ? Alors que les auteurs admettent sans conteste que les gaz ne présentent pas de rigidité gyrostatique.

Cette question était très embarrassante, aussi nous comprenons pourquoi M. H. Chipart ne s'est adressé ni aux interférences ni aux phénomènes de diffraction dans son mémoire.

Donc, en invoquant la formule (3) de la Mécanique, les auteurs admettent implicitement que l'éther emprisonné *participe de la nature des milieux pondérables.*

On sait que les fondateurs de la théorie des ondulations ont admis que l'éther était formé d'atomes qui se repoussaient entre eux ○<— —>○ mais qui étaient attirés par les molécules pondérables ●—> <—○.

D'après cela dans les gaz on aurait (*fig.* 1),

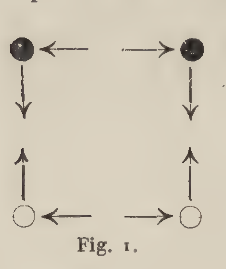


Fig. 1.

par conséquent, les atomes d'éther participeraient de la nature des gaz dans leurs mouvements vibratoires au milieu de ceux-ci et il n'y aurait pas de rigidité gyrostatique. Dans les corps solides on aurait de même (*fig.* 2),

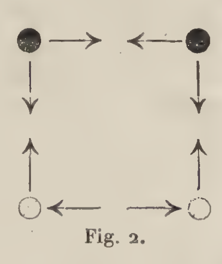


Fig. 2.

et, par suite, le milieu éther acquerrait une rigidité élastique et gyrostatique, grâce aux liaisons des molécules pondérables entre elles et des molécules pondérables entre les atomes d'éther. Donc Cauchy avait parfaitement raison de concevoir (dans les milieux matériels cristallins), un *éther fictif auquel il attribuait toutes les propriétés des milieux élastiques de Navier*, d'admettre en particulier qu'une déformation, même sans rotation, entraîne un travail des actions intérieures ; que l'éther fictif est un véritable milieu à forces centrales, dont le potentiel élastique ne dépend que des distances R des molécules, avant et après la déformation.

Ayant

$$R = h^2 + k^2 + l^2, \qquad R + \rho = (h + \Delta\xi)^2 + (k + \Delta\eta)^2 + (l + \Delta\zeta)^2,$$

d'où pour le potentiel W après la déformation

$$W = \Sigma F(R + \rho) = \Sigma F(R) + \Sigma\rho^1 \frac{dF}{dR} + \frac{1}{2}\Sigma\rho^2 \frac{d^2F}{dR^2} + \dots$$

Si l'on admet qu'il n'y a pas de pression extérieure on démontre, comme M. H. Chipart, p. 123, qu'un tel milieu « est incompatible avec le principe de transversalité ».

Tout ceci est parfaitement exact ; mais où donc les partisans de la théorie gyrostatique ont-ils vu que l'on ait jamais DÉMONTRÉ dans les milieux élastiques, autres que l'air, le principe de la transversalité ? On l'a admis, il est vrai, mais à tort. Lorsque l'on part des équations générales de l'élasticité (Poincaré, *Théorie math. de la lumière*, p. 6), savoir :

$$(4) \qquad \begin{aligned} \rho \frac{d^2\xi}{dt^2} &= \mu\Delta\xi + (\lambda + \mu)\frac{d\theta}{dx} \\ \rho \frac{d^2\eta}{dt^2} &= \mu\Delta\eta + (\lambda + \mu)\frac{d\theta}{dy} \\ \rho \frac{d^2\zeta}{dt^2} &= \mu\Delta\zeta + (\lambda + \mu)\frac{d\theta}{dz} \end{aligned}$$

on a parfaitement le droit d'admettre l'existence d'ondes planes, ce qui, en supposant le plan de l'onde perpendiculaire à l'axe des y, conduit à (Poincaré, *id. ibid.*, p. 7)

$$(A) \qquad \frac{d^2\xi}{dt^2} = \mu \frac{d^2\xi}{dz^2}, \qquad \frac{d^2\zeta}{dt^2} = (\lambda + 2\mu)\frac{d^2\zeta}{dz^2},$$

équations des cordes vibrantes.

Par conséquent, grâce à l'attraction avec la matière pondérable rigide, l'éther acquérait une rigidité en vertu de laquelle le mouvement vibratoire *dans les cristaux* était *identique à celui des cordes vibrantes*. La *polarisation de l'éther* par un cristal aurait donc due être considérée purement et simplement comme un mouvement vibratoire (A) *dans le plan de l'onde*.

On voit donc que la transversalité n'existe pas *dans les cristaux*, précisément parce que les mouvements sont identiques à ceux des cordes vibrantes, comme le prouvent les propres formules de l'élasticité.

Le lapsus des auteurs (Poincaré, *id.*, p. 7) est d'avoir assimilé les mouvements vibratoires dans les cristaux à ceux que l'on observe *dans l'air* où, par les interférences et les phénomènes de diffraction, *la transversalité pouvait être considérée comme démontrée*.

Ce lapsus les amenait, en réalité, à vouloir identifier *a priori* les deux relations

$$\frac{d^2\xi}{dt^2} = \mathrm{F}\,\xi \qquad \text{et} \qquad \frac{d^2\xi}{dt^2} = \mu\frac{d^2\xi}{dz^2},$$

la première qui convient aux mouvements vibratoires dans l'air et suppose la transversalité, la seconde dans les cristaux, et qui est incompatible avec la transversalité parce qu'elle est l'équation des cordes vibrantes.

Or, l'identification était impossible, puisque, dans la première, ξ est uniquement fonction explicite du temps t et, dans la seconde, ξ est fonction explicite de z et de t, comme ceci a forcément lieu dans les cordes vibrantes.

Au point de vue expérimental, lorsqu'on aura *polarisé* la lumière à l'aide d'un cristal *cela voudra* purement et simplement *dire* que l'on aura créé *une onde plane* et pas autre chose. Que cette onde plane, au sortir du cristal, se transmettra dans le nouveau milieu avec les propriétés de ce *dernier ;* c'est-à-dire qu'ayant dans le cristal

$$\text{(A)} \qquad \frac{d^2\xi}{dt^2} = \mu\frac{d^2\xi}{dz^2}, \qquad \frac{d^2\zeta}{dt^2} = (\lambda + 2\mu)\frac{d^2\zeta}{dz^2},$$

on aura secondairement dans l'air avec la même onde engendrée par le cristal

$$\text{(B)} \qquad \frac{d^2\xi}{dt^2} = \mathrm{F}\xi, \qquad \frac{d^2\zeta}{dt^2} = o.$$

Donc, au lieu de vouloir bouleverser toute la théorie élastique de la lumière, en y substituant la théorie gyrostatique, il n'y avait qu'à rectifier un lapsus des fondateurs de la théorie ondulatoire, qui avaient oublié que la transversalité des vibrations de l'éther n'avait été démontrée que *dans l'air* par les interférences et la diffraction. Que c'était, en effet « une absurdité mécanique qui équivaut à l'instabilité » (1), d'admettre comme les auteurs (Poincaré, *id.*, p. 7), que l'on eût simultanément, dans le cas des ondes planes et des milieux cristallins :

$$\text{(C)} \qquad \frac{d^2\xi}{dt^2} = \mu\frac{d^2\xi}{dz^2}, \qquad \frac{d^2\zeta}{dt^2} = o.$$

Le mérite de Lord Kelvin est d'avoir fait cette démonstration, et de M. Chipart de nous la rappeler. Mais, s'ils avaient songé que les relations (B) ne sont pas, elles, une absurdité mécanique, qu'elles sont vérifiées par l'expérience et que tout phénomène de polarisation (A), c'est-à-dire d'onde plane dans un cristal, se ramène dans l'air où on l'observe aux relations (B), ils auraient simplement conclu, comme nous, que, suivant le milieu élastique, on aura (A) ou (B) et jamais (C) pour le mouvement vibratoire de l'éther et de propagation de l'onde.

Il est indispensable d'insister sur ce point afin de montrer combien les auteurs modernes de la théorie élastique ont été loin dans leur manière d'assimiler les vibrations de l'éther du vide à celles de l'éther fictif des milieux cristallins, et par suite de mériter les critiques des partisans de la théorie gyrostatique.

Lorsque, comme M. Poincaré (*Théorie math. de la lumière*, p. 123), ils étudient les équations fondamentales de la lumière (4) dans le cas particulier où il a supposé la dilatation cubique nulle $\theta = o$, celles-ci deviennent en posant $\frac{p}{\rho} = \mathrm{V}^2$

$$\frac{d^2\xi}{dt^2} = \mathrm{V}^2\Delta\xi, \qquad \frac{d^2\eta}{dt^2} = \mathrm{V}^2\Delta\eta, \qquad \frac{d^2\zeta}{dt^2} = \mathrm{V}^2\Delta\zeta.$$

Supposant l'onde plane et dans le plan de xz, $\eta = o$, les équations ci-dessus devraient devenir

$$\frac{d^2\xi}{dt^2} = \mathrm{V}^2\Delta\xi, \qquad \frac{d^2\zeta}{dt^2} = \mathrm{V}^2\Delta\zeta,$$

(1) H. Chipart. — *Id.*, p. 6.

Or, au lieu d'écrire ces relations, les auteurs supposant encore $\zeta = o$, vibrations longitudinales nulles, réduisent l'étude de la lumière à (Poincaré, *id.*, p. 124)

$$\frac{d^2\xi}{dt^2} = V^2\Delta\xi, \tag{5}$$

et admettent que (Poincaré, *id.*, p. 113)

$$\xi = \xi_1 \cos pt + \xi_2 \sin pt, \tag{6}$$

d'où

$$\frac{d^2\xi}{dt^2} = -p^2.\,\xi, \tag{7}$$

et faisant $\frac{p}{V} = \alpha$, ils montrent, en substituant cette valeur de $\frac{d^2\xi}{dt^2}$ dans (5), que cette relation revient à

$$\Delta\xi + \alpha^2\xi = o, \tag{5bis}$$

qui lie la fonction ξ au potentiel newtonien ($\Delta\xi = o$, équation de Laplace); c'est-à-dire ils admettent ce qu'il faut précisément démontrer, que dans (6) la variable ξ est fonction de z et t alors qu'ils avaient commencé par écrire que ξ n'était fonction que de t, et que le mouvement $\left(\frac{d\xi}{dt}\right)$ doit être totalement différent suivant que le point considéré vibre comme une corde vibrante ou comme dans l'air.

Lorsque Cauchy, dans la théorie de la dispersion, suppose être en présence d'un éther fictif ayant toutes les propriétés des milieux élastiques matériels obéissant à l'attraction newtonienn il trouve, en effet, F étant la force élastique, que l'on a

$$F.\,\xi = m\Sigma\mu M\Delta\xi,$$

c'est-à-dire la relation (5bis) ; mais il a par cela même admis que le milieu élastique avait toutes les propriétés des milieux matériels, en particulier, *la rigidité* élastique, par suite que les équations différentielles étaient de la forme

$$\frac{d^2\xi}{dt^2} = V^2\,\frac{d^2\xi}{dz^2},$$

qui est celle des cordes vibrantes dont l'intégrale

$$\xi = f_1(z - Vt) + f_2(z + Vt),$$

est fonction de z et de t et non de t seul comme (6) le suppose.

Or, si l'on démontre ainsi que l'on revient toujours aux cordes vibrantes, il faut bien que les raisonnements, par lesquels on est arrivé aux équations différentielles de celles-ci, se retrouvent, ainsi que les figures qui représentent les mouvements. Supposons l'onde plane (*fig.* 3)

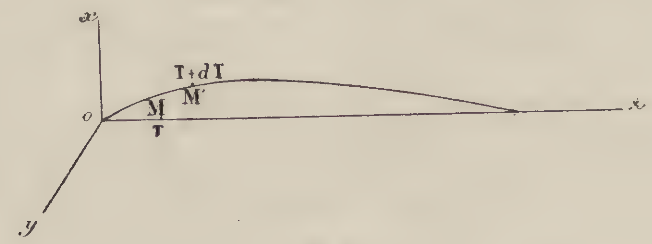


Fig. 3.

dans le plan zx, il en résultera : 1° qu'à l'état d'équilibre il existe une tension T qui s'exerce en M et qui varie quand la corde passe de oMz à $oM'z$; 2° que M passe en M' en décrivant un chemin *oblique* à oz, donc

$$\frac{d^2\xi}{dt^2} = V^2\Delta\xi, \qquad \frac{d^2\zeta}{dt^2} = V^2\Delta\zeta,$$

par conséquent, on ne peut jamais avoir simultanément dans les milieux élastiques matériels satisfaisant à (5bis)

$$\frac{d^2\xi}{dt^2} = V^2\Delta\xi, \qquad \frac{d^2\zeta}{dt^2} = o,$$

la transversalité n'existe donc pas. Elle serait, dans ces conditions, une absurdité mécanique, comme le dit M. H. Chipart.

Au contraire, les relations

$$\frac{d^2\xi}{dt^2} = -p^2\xi, \qquad \frac{d^2\zeta}{dt^2} = o,$$

qui supposent la transversalité, peuvent avoir lieu dans l'éther du vide ou de l'air, parce que *la rigidité des milieux matériels n'existe pas*, si l'on admet que les molécules d'éther se repoussent comme celles des gaz, et, par suite, la formule de Lagrange ne saurait lui être appliquée. Nous faisons donc une distinction fondamentale entre l'éther du vide ou des gaz et l'éther fictif de Cauchy qui convient aux milieux cristallins.

On voit combien était importante l'observation que nous avons faite que *l'élasticité de l'éther devait participer de la nature de l'élasticité du milieu matériel qui l'emprisonne* (1), puisqu'elle nous permettait de conserver toute la théorie élastique des fondateurs des ondulations, après avoir rectifié un simple lapsus de généralisation qu'ils avaient eu le tort de commettre, mais qui ne justifiait pas le bouleversement qu'on veut y apporter.

D'après cela, si nous considérons un mouvement vibratoire de l'éther *dans l'air*, nous reprendrons, d'après la figure 4, la démonstration que l'on donne en Mécanique pour la propagation d'un mouvement vibratoire dans les gaz, c'est-à-dire dans des milieux qui *ne possèdent pas de rigidité gyrostatique*, d'après Lord Kelvin lui-même.

La seule différence avec le mouvement vibratoire des ondes sonores sera celle-ci. Le mouvement oscillatoire longitudinal des ondes sonores n'existe que consécutivement à un mouvement *oscillatoire longitudinal d'une plaque vibrante.* Si la plaque n'avait qu'un mouvement de propulsion le cube de gaz passerait de la position A à la position A′ (*fig.* 4)

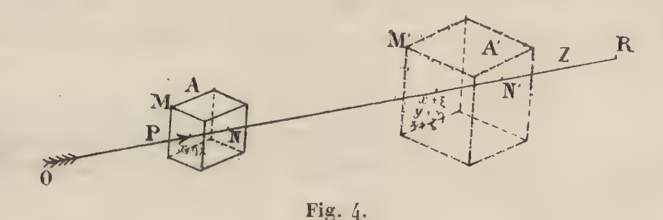


Fig. 4.

lancé dans la direction PR, direction de la force extérieure OP de propulsion. Si l'on prend pour axe des Z la direction de cette force, on aura

$$\frac{d^2\zeta}{dt^2} = -R,$$

R désignant la résistance au déplacement que l'on peut prendre proportionnelle, par exemple, au carré de la vitesse : $\left(\frac{d\zeta}{dt}\right)^2$.

Donc, s'il n'y avait qu'une série de déplacements dans le sens de la propulsion, le mouvement dans la direction de l'axe des *z ne serait pas une fonction périodique* du temps. Dans les ondes sonores, elle devient périodique parce que la lame, marchant en sens contraire, permet au cube A′, de revenir dans sa position primitive A, et, par suite, d'exécuter un mouvement oscillatoire longitudinal. Or, si nous admettons que la lumière consiste dans une série de propulsions analogues faisant passer un cube éther de A en A′, puis que O étant l'origine d'ondes qui se succèdent, qu'une seconde propulsion OP, quand un cube venu de O aura succédé à A et propulsé celui-ci de même en A′, et qu'à une seconde propulsion succède une troisième, etc., dont l'ensemble constitue une source lumineuse en O, il en résultera que la série de ces propulsions agira comme une force accélératrice P_p, et par suite que l'on aura dans le cas d'une SOURCE *lumineuse* (source de propulsions)

$$\frac{d^2\zeta}{dt^2} = P_p - R.$$

(1) C'est dans le même ordre d'idée que nous avons montré que les électricités positives et négatives étaient de l'éther polarisé circulairement de droite à gauche et de gauche à droite, se déplaçant *avec frottement* sur de l'air ionisé (*Monit. sc.*, novembre 1903).

A une certaine distance de la source on peut admettre qu'il y a équilibre, $P_p - R = o$, entre les forces successives de propulsion et la résistance et, qu'à partir de cette distance, on ait

$$\frac{d^2\zeta}{dt^2} = o,$$

c'est-à-dire qu'à partir de cette distance l'onde se propage avec une *vitesse uniforme* $\frac{d\zeta}{dt} = \text{const.}$

Telle est la vitesse de propagation des ondes lumineuses dans le vide et l'air, *dans la direction même des propulsions initiales.*

Ainsi donc les ondes lumineuses dans le vide ou dans l'air se propagent exactement comme Huyghens l'admettait, par analogie avec ce qui se passe sur une nappe liquide lorsqu'une pierre y tombe.

Le mouvement dans la direction du choc initial donne la *vitesse de propagation de l'onde.* Et celle ci ne résulte nullement du mouvement *oscillatoire* qui se produit dans un plan perpendiculaire à cette direction, puisque jusqu'ici nous n'avons fait aucune hypothèse sur ce que peut être ce mouvement oscillatoire.

On conçoit, en effet, très bien (*fig.* 5) que les molécules comprises entre deux plans soumis à deux forces P_p et R continues, ne puissent s'échapper que perpendiculairement à la direction P_pR, puis la compression cessant, reprennent leur position d'équilibre (mouvement oscillatoire), puis la deuxième compression succédant à la première, le même phénomène se reproduirait, c'est-à-dire *que le mouvement oscillatoire* dans un plan perpendiculaire à la direction du mouvement initial est CONSÉCUTIF à la propagation de l'onde, c'est-à-dire à la relation $\frac{d^2\zeta}{dt^2} = o$.

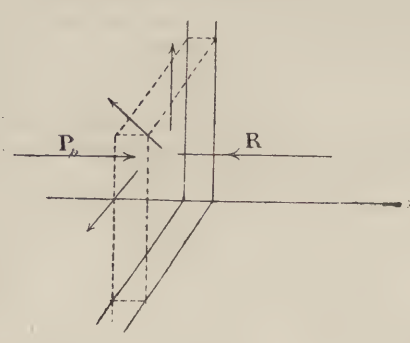


Fig. 5.

Or, jusqu'ici les partisans de la théorie vibratoire, oubliant la propulsion initiale, enseignaient que l'*onde* engendrée était *consécutive* au mouvement oscillatoire

$$\frac{d^2\varepsilon}{dt^2} = F\varepsilon,$$

dans un plan perpendiculaire.

Ils avaient pris l'effet pour la cause.

Au point de vue mécanique, d'après ce que l'on observe sur une nappe liquide quand une pierre y tombe, on conçoit très bien l'existence d'une onde consécutive à une compression initiale qui se propage comme dans le choc des billes. On conçoit de plus lors du passage de la compression un mouvement oscillatoire perpendiculaire, tandis qu'admettre que ce mouvement oscillatoire engendrait l'onde, c'est-à-dire une compression perpendiculaire, était en effet une absurdité mécanique, d'après laquelle une force vive infiniment petite (celle consécutive à un *seul* mouvement vibratoire) pouvait vaincre une résistance R comparativement considérable. On aura donc toujours les deux relations

$$\frac{d^2\zeta}{dt^2} = o, \qquad \frac{d^2\varepsilon}{dt^2} = F\varepsilon,$$

la seconde étant *consécutive* à la première. — Si maintenant on considère deux points sur le trajet de l'onde (*fig.* 6)

A ⟶ B

Fig. 6.

il est bien clair que A exécutant sa vibration avant B, lorsque B entrera à son tour en vibration on pourra le regarder comme exécutant à l'époque t la même vibration que A à l'époque $t - \frac{L}{V}$, $\frac{L}{V}$ étant le temps que met l'onde pour venir de A en B. Par conséquent, il n'y aura rien de changé dans l'air à la relation des auteurs

$$\varepsilon = \delta \sin (L - Vt),$$

que l'on a pu vérifier avec les phénomènes d'interférences et de diffraction.

Nous avons donc montré qu'il était inutile de changer la théorie élastique de la lumière et qu'il y avait peu de chose à faire pour qu'elle ne fût pas une « absurdité mécanique », c'était de ne pas admettre pour les cristaux ce qui n'était démontré que pour l'air, la transversalité de la lumière polarisée.

Ayant rectifié les quelques lapsus que les partisans de la théorie gyrostatique avaient relevés, voyons ce que vaut, en réalité, la théorie de Lord Kelvin.

La formule générale (3) de la Mécanique que nous avons rappelée, page 300, se décomposerait, d'après l'étude des tensions (H. Chipart, p. 28), en

$$(8) \qquad \rho \frac{d^2\xi}{dt^2} = \frac{dN_1}{dx} + \frac{dT_3}{dy} + \frac{dT_2}{dz},$$

. . . .

pour les milieux élastiques, et en

$$(9) \qquad \rho \frac{d^2\xi}{dt^2} = \frac{dQ}{dz} - \frac{dR}{dy},$$

. . . .

pour les milieux gyrostatiques. Admettons, et l'on peut toujours faire cette hypothèse, que l'éther du vide ne soit pas un milieu élastique analogue aux gaz, c'est-à-dire dont les molécules ne se repoussent pas, mais tel que Lord Kelvin le conçoit, c'est-à-dire un milieu doué de rigidité gyrostatique seulement, qu' « une déformation sans rotation n'entraîne aucun travail des actions intérieures, tandis qu'une simple rotation suffit pour produire une variation de potentiel interne ». Pour obtenir un tel milieu, Lord Kelvin suppose qu'un volume d'éther $d\varpi$, très petit par rapport aux longueurs d'onde des vibrations lumineuses, soit constitué par un fluide incompressible parfait qui contienne lui-même un grand nombre d'atomes-tourbillons.

On aurait ainsi un milieu isotrope pourvu de rigidité gyrostatique et d'inertie et cependant impondérable.

Les tensions exercées sur un tel volume ne donneraient lieu qu'à des couples, dont les composantes seraient

$$2\,P d\varpi, \qquad 2\,Q d\varpi, \qquad 2\,R d\varpi,$$

et les formules (9) régiraient le mouvement de ces atomes-tourbillons qui constitueraient la lumière.

L'idée de considérer l'élasticité de l'éther comme résultant d'un mode de mouvement d'une matière plus subtile (atomes-tourbillons) était déjà venue à Huyghens, comme le rappelle M. H. Chipart, sous une forme un peu différente de celle de Lord Kelvin. « Je diray pourtant en passant qu'on peut concevoir que ces particules de l'éther, nonobstant leur petitesse, sont encore composées d'autres parties et que leur ressort consiste dans le mouvement très rapide d'une matière subtile, qui les traverse de tous costez ; et contraint leur tissu à se disposer en sorte, qu'il donne un passage à cette matière fluide le plus ouvert, et le plus facile qui se puisse. » (Huyghens, *Traité de la lumière*, p. 13.)

Nous pourrions donc admettre l'hypothèse de Lord Kelvin pour la représentation de l'éther du vide.

Mais en premier lieu de quoi est formée cette matière fluide ? L'incompressibilité admise dans le vide, n'existe nécessairement pas dans les milieux pondérables, puisque la densité de l'éther y est différente, comme le prouve la vitesse de la lumière. De plus, pour différencier le mouvement des atomes-tourbillons des mouvements browniens qui, eux, n'obéiraient pas aux relations (9), on admet une inertie pour les atomes-tourbillons comme pour les molécules matérielles, par conséquent il est absolument impossible de ne pas supposer que l'éther-matière possède aussi la rigidité élastique qui s'ajouterait à la rigidité gyrostatique de l'éther du vide admise *a priori*. Donc, ce n'est pas la formule (9), mais la formule générale (3) de la Mécanique qu'il conviendrait d'appliquer à l'éther des milieux pondérables.

En fait, si Lord Kelvin a adopté les relations (9) et imaginé un éther vide qui obéirait à ces relations, c'est uniquement pour retrouver les rapports vrais qu'exprimaient les équations de Fresnel. Qu'on y remplace, dit M. H. Chipart (*Id.*, p. 5), le mot « vibration » par le mot rotation et le mot « force » par le mot « couple », on obtiendra les équations de la théorie gyrostatique. Or, comme nous avons prouvé que la transversalité qui résulte des équations de Fresnel n'avait été *démontrée* que dans le milieu éther-air, que dans les milieux éther-matière, les vibrations étaient celles de cordes vibrantes, pour que l'on ne fut pas en présence d'une absurdité mécanique telle que $\left(\frac{d^2\xi}{dt^2} = \frac{d^2\xi}{dz^2}, \frac{d^2\zeta}{dt^2} = o\right)$, il en résulte nécessairement, par suite de ce simple remplacement de mots qui permet de passer des équations de Fresnel à celles de la théorie gyrostatique, que ces dernières sont fausses comme celles ci-dessus *dans les cristaux* et que, seules, les équations générales de la Mécanique peuvent être adoptées, lorsque l'on veut tenir compte de la rigidité gyrostatique qui, dans cette nouvelle théorie, pour les cristaux s'ajouterait à la rigidité élastique qui *existe toujours* par suite de l'attraction de l'éther avec la matière pondérable.

Donc, il n'y avait nullement à rejeter la théorie élastique de Fresnel, Cauchy, Neumann, mais à l'étendre, en tenant compte de la rigidité gyrostatique qu'ils avaient simplement négligée comme première approximation.

Maintenant l'hypothèse de Lord Kelvin d'un fluide incompressible dans lequel existeraient des atomes-tourbillons, est-elle rationnelle ?

Et l'éther, ne doit il pas continuer à être considéré simplement comme formé d'atomes qui se repoussent entre eux ○ <— —> ○, mais qui sont attirés par la matière pondérable ○ —> <— ●, ainsi que l'avaient admis les partisans de la théorie élastique ?

Evidemment, Lord Kelvin a voulu rendre compte de ce fait que l'éther était impondérable. Mais l'impondérabilité *apparente* ne résulte-t-elle pas de ce fait que l'éther remplit toute la matière pondérable. Et la variation de la densité de l'éther, du vide dans les corps pondérables, ne peut-elle se produire sans que le fait soit sensible à la balance ? Si donc la balance est impuissante à apprécier l'accroissement du nombre des atomes d'éther dans les milieux pondérables sur ceux du vide, l'impondérabilité ne sera qu'*apparente*, la matière fluide inutile et l'hypothèse des partisans de la théorie élastique rationnelle.

Cette théorie semble d'autant plus justifiée que l'éther paraît, aujourd'hui, vouloir jouer un rôle multiple, qui ne peut s'interpréter qu'en le considérant comme formé d'atomes remplissant une double fonction.

Rôle de milieu élastique soit dans le vide, soit dans les corps, et participant alors à l'élasticité de la matière pondérable.

Dans ce cas, comme les partisans de la théorie des ondulations l'ont admis, l'éther sert à la propagation des ondes.

Rôle d'atomes pouvant se séparer de l'éther proprement dit quand ils sont soudés à une matière *pondérable* infiniment ténue [○ —> <— ●], et donnant lieu aux phénomènes de la matière radiante de M. Crookes, des composés radioactifs, des rayons dans le système de l'émission.

Sans vouloir nous étendre sur ce sujet, nous dirons donc en terminant l'analyse du premier chapitre de l'ouvrage de M. H. Chipart.

Fig. 7.

La confusion que l'on retrouve dans tous les traités de l'élasticité optique est la suivante.

En se basant sur les phénomènes des interférences et de la diffraction, Fresnel exprime que, dans le milieu élastique éther-vide, une molécule éthérée vibre dans un plan perpendiculaire à la direction du rayon (*fig.* 7). Et il exprime ceci par la formule

$$\frac{d^2\varepsilon}{dt^2} = F\varepsilon,$$

d'où

$$\varepsilon = \varepsilon_1 \cos pt + \varepsilon_2 \sin pt.$$

Or, d'après tout ce que l'on sait en Mécanique, ceci suppose que les forces perpendiculaires au plan xy suivant z et z' sont identiquement nulles.

Mais dans les milieux pondérables rigides, quand on passe du plan xy, au plan $x'y'$ perpendiculaire à la direction Oz, la pression qui est P en xy est $P + dP$ en $x'y'$, ce qu'on exprime en disant qu'il y a une rigidité élastique suivant Oz. C'est en vertu de cette rigidité que, dans le cas des cordes vibrantes, on figure ainsi (*fig.* 8) la variation de tension qui étant T en M est $T + dT$ en M'.

C'est-à-dire que l'on a les deux équations

$$\frac{d^2\xi}{dt^2} = p\,\frac{d^2\xi}{dz^2}, \qquad \frac{d^2\zeta}{dt^2} = (\lambda + 2p)\,\frac{d^2\zeta}{dz^2},$$

Fig. 8.

d'après lesquelles le chemin décrit par MM′ (*fig.* 8) ne peut être transversal, ce qui justifie la remarque de M. Chipart que la transversalité est « une absurdité mécanique » dans la théorie élastique actuelle, par suite dans l'éther fictif de Cauchy pour les milieux cristallins.

Mais si l'on admet que, dans l'éther du vide ou des gaz, en passant du plan xy, au plan $x'y'$, il n'y ait pas de variation de pression, la molécule vibrante ne sera pas sollicitée à sortir du plan xy et la relation de Fresnel peut aussi avoir lieu : savoir $\frac{d^2\xi}{dt^2} = F\xi$.

La confusion des auteurs actuels est d'avoir supposé que l'on eût indifféremment dans l'éther du vide et des milieux pondérables :

$$F\xi = p\frac{d^2\xi}{dt^2} = \frac{d^2\xi}{dz^2},$$

ce qui est inexact, ξ représentant un chemin réellement parcouru dans l'éther du vide et la *projection* d'un chemin dans l'éther fictif des milieux rigides.

Dans les cordes vibrantes, ξ est nécessairement l'intégrale de l'équation différentielle $\frac{d^2\xi}{dt^2} = p\frac{d^2\xi}{dz^2}$

$$\xi = f_1(z - pt) + f_2(z + pt),$$

c'est-à-dire fonction explicite de z et t. Que l'on représente si l'on veut cette relation par

$$\xi = \xi_1 \cos pt + \xi_2 \sin pt,$$

ceci reviendra à montrer que ξ_1, ξ_2 sont fonctions de z. Et on arrive à le voir en considérant ξ comme fonction de x, y, z, c'est-à-dire de $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$, si bien que l'on ramène la fonction ξ à (Poincaré, *id.*, p. 125)

$$\xi = \frac{f_1(r - pt)}{r} + \frac{f_2(r + pt)}{r},$$

ce qui est parfaitement exact pour les cordes vibrantes, parce qu'en allant suivant z d'un point à un autre la tension varie. Mais la *vibration n'est pas transversale* précisément parce qu'on est en présence de l'équation différentielle des cordes vibrantes.

Au contraire, si la vibration est transversale, on peut représenter le mouvement toujours par

$$\xi = \xi_1 \cos pt + \xi_2 \sin pt,$$

correspondant à $\frac{d^2\xi}{dt^2} = - F\xi$, équation de Fresnel, mais le mouvement *étant transversal*, comme on ne saurait avoir, dans ce cas $\frac{d^2\xi}{dt^2} = p\frac{d^2\xi}{dz^2}$, on ne peut donc retrouver l'équation fondamentale

$$\text{(F)} \qquad \Delta\xi + \alpha^2\xi = o,$$

qui lie la fonction ξ au potentiel newtonien, c'est-à-dire le mouvement vibratoire aux forces centrales d'attraction.

Par conséquent, ou l'on admettra la transversalité qui a permis à Fresnel d'expliquer la diffraction dans ses moindres détails et, dans ce cas, la relation (F) *ne peut s'appliquer à ce genre de phénomènes* [1], ou l'on admettra la relation (F) des partisans de la théorie élastique et, dans ce cas, la transversalité serait une absurdité mécanique. Le mérite des partisans de la théorie gyrostatique est d'avoir fait cette démonstration. Mais là où ils sont, à leur tour, dans l'erreur, c'est d'avoir étagé leur théorie dans l'hypothèse que, dans les cristaux comme dans les gaz ou le vide, l'équation (9) aurait lieu.

Nous disons que si dans l'éther du vide ou des gaz on pouvait avoir dans la théorie gyrostatique

$$\text{(G)} \qquad \rho\frac{d^2\xi}{dt^2} = \frac{dQ}{dz} - \frac{dR}{dy};$$

pour l'éther fictif de Cauchy, c'est-à-dire l'éther emprisonné dans la matière pondérable *rigide*, on aurait dans la *vraie théorie gyrostatique*

$$\text{(G')} \qquad \rho\frac{d^2\xi}{dt^2} = \left(\frac{dQ}{dz} - \frac{dR}{dy}\right) + \frac{dN_1}{dx} + \frac{dT_3}{dy} + \frac{dT_2}{dz},$$

. . . .

et dans la théorie élastique des milieux cristallins, où l'on néglige la rotation

$$\text{(H)} \qquad \rho\frac{d^2\xi}{dt^2} = p\frac{d^2\xi}{dz^2}, \qquad \rho\frac{d^2\zeta}{dt^2} = (\lambda + 2p)\frac{d^2\zeta}{dz^2} \text{ (vibration non transversale).}$$

(1) Par conséquent, toute la théorie de la diffraction de M. Poincaré (*Théorie math. de la lum.*, p. 195) est à refaire. — (2) H. Chipart. — *Id.*, p. 5.

L'erreur de la théorie gyrostatique est d'avoir cru que la relation (G) convenait aussi bien à l'éther du vide qu'à l'éther fictif de Cauchy. En admettant que l'éther participait, au point de vue de l'élasticité, de la nature du milieu pondérable qui l'emprisonne, nous avons fait disparaître l'absurdité mécanique signalée avec raison. Un cristal polarisant la lumière on aura, dans le cristal, création d'une *onde plane* (H), et celle-ci deviendra dans l'air où on l'observe (p. 301)

$$(H') \qquad \rho \frac{d^2\xi}{dt^2} = F\xi, \qquad \rho \frac{d^2\zeta}{dt^2} = o \quad \text{(vibration transversale)}$$

Comme toute la théorie gyrostatique que l'on trouve dans l'ouvrage de M. H. Chipart a été établie en supposant que, dans les cristaux comme dans le vide, la relation (G) se vérifiait et que le fait est inexact *a priori*, (G') étant la relation qui suppose des liaisons dues à la rigidité des milieux pondérables, comme M. H. Chipart n'est pas parti de la relation (G'), il conviendra donc, jusqu'à nouvelle étude, de conserver la théorie élastique actuelle dans laquelle on a regardé comme négligeables les rotations, après avoir relevé le lapsus concernant la transversalité et qui était dans les cristaux incompatible avec les équations différentielles de la théorie élastique, mais dans l'éther du vide ou des gaz parfaitement compatible avec les équations différentielles.

Les considérations dans lesquelles nous sommes entré nous ont montré que, dans le vide et les gaz, l'onde se propageait dans la direction du mouvement primitif d'impulsion $\frac{d^2\zeta}{dt^2} = P_p - R = o$, comme dans le choc des billes, et que successivement sur son passage le mouvement oscillatoire des molécules d'éther était *secondairement* engendré. C'était exactement le contraire de ce qu'on enseignait, à savoir que l'onde était engendrée consécutivement au mouvement vibratoire produit dans un plan perpendiculaire à la direction de celle-ci.

Or, il était facile de concevoir que les molécules d'éther comprimées entre deux plans, l'un soumis à la compression initiale P_p, l'autre à la résistance au déplacement R (*fig.* 5, p. 304) fussent écartées de leur position primitive *dans un plan perpendiculaire* comme la figure le montre. Ensuite elles y revenaient par des mouvements oscillatoires, pendant que l'onde continuait à se propager comme dans le choc des billes.

Nous formulerons donc cette première loi : Dans le vide ou dans les gaz *les mouvements oscillatoires de l'éther* sont *consécutifs* à la *compression initiale* qui se propage et se trouvent *dans un plan perpendiculaire* à cette compression.

Cette loi va nous permettre de montrer que la lumière étant polarisée par réflexion, l'hypothèse de Fresnel est seule exacte, celle de Neumann étant inadmissible.

Dans la première portion de l'éther (*fig.* 9), on a une seule force de propulsion P_p, d'où production de lumière naturelle consécutive aux mouvements vibratoires dans un plan perpendiculaire comme nous venons de le voir (*fig.* 9). Lorsqu'au contraire nous sommes dans la seconde portion de l'éther, après le choc sur la surface de réflexion la force de propulsion P_p est remplacée par deux forces de propulsion Q'_p et Q_p (*fig.* 9).

P M M' R R'p Q'p O Qp R''p S

Fig. 9.

Consécutivement à la force de propulsion Q^p les molécules d'éther ne peuvent vibrer que dans un plan perpendiculaire, c'est-à-dire *perpendiculairement au plan d'incidence*. De même, consécutivement à la force de propulsion Q_p, les vibrations auront lieu dans un plan perpendiculaire, c'est-à-dire parallèlement à SO Q'_p. Donc, sous l'influence de ces deux forces simultanées Q'_p, Q_p, le mouvement vibratoire, seul possible, est suivant une droite parallèle à OS, intersection des *deux plans de vibration seuls possibles*. Nous avons donc, pour la première fois, démontré l'exactitude de l'hypothèse de Fresnel. Celle de Neumann aurait conduit à cette conséquence que les mouvements vibratoires auraient été *parallèles à la direction de la force* Q'_p. Elle est donc définitivement jugée. Mais si nous avons pu faire cette démonstration, c'est en admettant que l'élasticité de l'éther du vide est analogue à celle des gaz, c'est-à-dire conformément aux figures 1 et 2, jouisse des mêmes propriétés que le milieu pondérable qui l'emprisonne.

La conséquence forcée est que, contrairement à l'hypothèse de Lord Kelvin, l'éther du vide et des gaz ne possédera pas de rigidité gyrostatique et que, par contre, l'éther fictif de Cauchy possède dans les milieux cristallins, comme l'ont admis les fondateurs de l'élasticité optique, une rigidité élastique, mais caractérisée dans le cas des ondes planes par les DEUX relations fondamentales

$$\Delta\xi + \alpha^2\xi = o, \qquad \Delta\zeta + \beta^2\zeta = o,$$

qui lient les fonctions ξ, ζ d'une molécule vibrante au potentiel newtonien, et conduisent à la non transversalité dans l'éther fictif de Cauchy, alors que la transversalité existe pour l'éther du vide ou des gaz.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 8 février. — Loi générale de distribution des raies dans les spectres de bandes. Vérification précise avec le deuxième groupe de bandes de l'azote. Note de M. Deslandres.

Les spectres de bandes paraissent liés, plus encore que les spectres de lignes, à la forme et à la structure particulières de l'atome ou de la molécule, et ils sont fréquemment émis sur la terre : C'est ainsi que, d'après des recherches récentes, la lumière propre du radium est formée en grande partie par les bandes de l'azote. En général, chaque bande exprimée en nombre de vibrations, est divisible en séries de raies enchevêtrées, chaque série étant telle que les intervalles successifs sont en progression arithmétique. Les raisons des séries sont égales ou très voisines. Avec certaines bandes et les bandes du deuxième groupe de l'azote en particulier, les différences entre les positions des raies calculées et mesurées sont toutes inférieures à la raison ; mais parfois l'écart moyen quadratique est au plus égal à l'erreur du pointé.

— Nouveau dispositif électrique permettant de souffler l'arc de haute fréquence. Note de M. d'Arsonval.

— Dispositif de protection pour sources électriques alimentant les générateurs de haute fréquence. Note de MM. d'Arsonval et Gaiffe.

— Action du bromure de phénylmagnésium sur l'anthraquinone. Dihydrure d'anthracène γ-dihydroxylé-γ-diphénylé-symétrique. Note de MM. Haller et Guyot.

Cette note a pour but la préparation du corps deux fois carbinol et non substitué dans ses noyaux phényliques correspondant aux produits de condensation du tétraméthyldiamidodiphényloxanthranol avec le benzène, le toluène, l'anisol, le phénétol. Le diol obtenu présente vis-à-vis de tous ces dérivés, et surtout du vert phtalique, les mêmes rapports que le triphénylcarbinol vis-à-vis des colorants du triphénylméthane. C'est un corps cristallisé en longues aiguilles très brillantes quand il renferme de l'alcool de cristallisation, mais qui se présente sous forme d'une poudre blanc pur fondant à 242° (non corrigé), difficilement soluble dans la plupart des véhicules organiques quand il est complètement exempt d'alcool. Avec l'acide sulfurique concentré, il donne une belle coloration bleu indigo qui persiste pendant plusieurs jours à froid.

— Sur le mécanisme de la transmission des rayons N par les fils des différentes substances. Note de M. E. Bichat.

Cette transmission semble se produire d'une manière analogue à celle que l'on observe quand la lumière est conduite d'une extrémité à l'autre d'une tige de verre courbée, par une suite de réflexions successives.

— Sur la détermination du déplacement d'un navire de combat. Note de M. J. A. Normand.

Commission chargée de choisir un candidat pour la place d'Associé étranger, laissée vacante par le décès de Sir Georges Gabriel Stockes.

Sciences mathématiques : MM. Darboux, Grandidier, Bouquet de la Grye.

Sciences physiques : MM. Gaudry, Perrier, Berthelot.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance : 1° Un ouvrage de M Sven Hédin, intitulé : « Le Thibet : vers la ville interdite », traduit par M Ch. Rabot.

2° Un volume ayant pour titre : « Système silurien du centre de la Bohême », par M. Joachim Barrande

— Sur la véritable grandeur du grand axe d'une orbite cométaire lorsque l'astre est très éloigné du soleil, et le caractère supposé hyperbolique de la comète de 1890 Note de M. Louis Fabry.

— Remarque sur les équations différientielles dont l'intégrale générale est une fonction entière. Note de M. Emile Borel.

— Sur certaines fonctions thêta et sur quelques-unes des surfaces hyper-elliptiques auxquelles elles conduisent Note de M. Traynard.

— Sur les séries entières à coefficients entiers. Note de M. Fatou.

— Sur les zéros d'une classe de transcendantes multiformes. Note de M. G. Remoundos.

— Sur les spectres de flammes des métaux alcalins. Note de M. C. de Watteville.

Les différentes régions de la flamme n'émettent qu'un groupe de raies reliées entre elles par une formule numérique : l'existence de cette relation conduit à envisager la possibilité d'un état physique ou chimique particulier du métal dans chacune de ces régions. Les phénomènes observés semblent apporter un appui à la théorie qui veut que la production des raies spectrales soit d'ordre purement calorifique.

— Sur la fonction qui représente le grossissement des objets vus à travers un cône de cristal. Note de M C. Chabrié.

— Sur l'effet magnétique des courants de convection Note de M. Gutton.

Un écran phosphorescent peut, par une augmentation d'éclat, déceler l'existence de l'effet magnétique des courants de convection.

— Nouvelle théorie des machines à influence. Note de M. Schaffers.

— Sur la relation qui existe entre les variations brusques de la réluctance d'un barreau d'acier aimanté soumis à la traction et la formation des lignes de Lüders. Note de M. Fraichet.

La variation de la réluctance d'un barreau d'acier ayant subi une trempe énergique, de même que celle d'un barreau qui a été écroui préalablement par une traction poussée au delà de sa *charge de plasticité* sont toujours continues ; *jamais* on n'a observé la formation d'aucune ligne pendant la durée de la traction de l'un ou l'autre de ces barreaux.

— Remarques au sujet d'une note sur « l'osmose » de M. A. Guillemin. Note de M. Ponsot.

— Sur l'emploi des courants alternatifs en électrolyse. Note de MM. Brochet et Petit.

MM. Le Blanc et Schick admettent que la dissolution du cuivre dans le cyanure de potassium sous l'influence du courant alternatif est due à la formation d'un ion complexe qui met le cuivre à l'abri de la précipitation. Cette hypothèse ne peut être admise pour les raisons suivantes : 1° Le cuivre est précipité complètement de ses solutions dans le cyanure de potassium (dosage électrolytique du cuivre) ; 2° Le cuivre se dissout dans le cyanure de potassium lentement à froid, rapidement à chaud ; si le cuivre est relié à une lame de platine, l'attaque est beaucoup plus énergique en raison du couple formé. Il semble que le courant sinusoïdal active la dissolution du cuivre dans le cyanure de potassium et permet la formation pratique d'un sel déterminé. Le zinc et le nickel se comportent de même et permettent d'arriver à un sel double de la forme MCy^2 2KCy. Le plomb, l'argent, le minerai et le cadmium ne donnent sensiblement rien.

— Sur les phénomènes de réduction produits par l'action de courants alternatifs. Note de MM. Pearce et Couchet.

Si l'on dirige un courant dans des solutions de certains sels, on observe une dissolution des électrodes ou bien une réduction plus ou moins complète du sel dissous si ce sel est réductible. Ce dernier phénomène ne s'accomplit en général que si l'on emploie des électrodes facilement oxydables ; il paraît dépendre dans une certaine mesure de la nature de celles-ci comme aussi de la densité du courant et de la fréquence.

— Production à froid du sulfure de phosphore. Note de M. Boulouch.

Pour réaliser à froid l'union directe du soufre et du phosphore, il convient d'ajouter au mélange de phosphore et de soufre en solution sulfocarbonique quelques paillettes d'iode. Il se produit dans le flacon exposé à la lumière une abondante cristallisation du sulfure P^3S^6 de Seiler et Ramme. Cependant il se forme d'autres sulfures s'il y a un excès de soufre, la fin de la réaction est indiquée par la réapparition de la couleur violette de l'iode, l'addition de phosphore fait disparaître cette coloration, et il semble que lorsque cette opération a été renouvelée plusieurs fois, il y a rétrogradation des sulfures formés. Toutefois si l'on opère en présence d'un excès de phosphore, il y a production d'un sulfure de formule P^3S^5. Le sulfure P^4S^3 en solution sulfocarbonique donne après exposition à la lumière un sulfure P^4S^5 quand on le mélange à du soufre et à quelques paillettes d'iode. La formation de ce corps est assez rapide surtout sous l'action d'une vive lumière.

— Observations relatives à l'action de la chaleur et de la lumière sur les mélanges de sesquisulfures de phosphore et de soufre en solution dans le sulfure de carbone. Note de M. E. Dervin.

L'auteur n'admet pas que le sulfure P^4S^5 et le sulfure P^8S^4 obtenu par lui soient identiques comme le pense M. Boulouch.

— Action de l'acide carbonique sur les solutions d'azotite de sodium. Note de MM. Marie et Marquis.

Cette note a pour but de démontrer que l'acide carbonique déplace l'acide azoteux de l'azotite de sodium.

— Sur la constitution et les propriétés des aciers au vanadium. Note de M. Léon Guillet.

L'étude des aciers au vanadium conduit aux conclusions suivantes : 1° Ces aciers peuvent se diviser en trois groupes distincts, l'un de ces groupes étant pour ainsi dire intermédiaire entre les deux autres. *a*) Les aciers présentant la même structure que les aciers au carbone — *b*) Les aciers présentant de la perlite et un carbure spécial. — *c*) Les aciers dont tout le carbone se trouve dans ce constituant; 2° Les aciers des deux premiers groupes sont à charge de rupture et à limite d'élasticité très élevées par rapport à celles des aciers ordinaires à même teneur en carbone ; ils ont des allongements et des strictions moyens ; ils sont beaucoup plus durs et fragiles que les aciers au carbone. 3° Les aciers du troisième groupe ont des charges de rupture et des limites élastiques extrêmement basses ; les allongements et les strictions sont élevés, et malgré cela ces aciers sont très fragiles. Ils sont d'une dureté très faible. Cela quelle que soit la teneur en carbone. 4° Les seuls aciers au vanadium renfermant moins de 7 % de vanadium sont susceptibles d'applications industrielles.

— Les transformations allotropiques des aciers au nickel. Note de M. Boudouard.

La position des points de transformation est modifiée par l'influence spécifique du nickel.

— Sur les diuréides : éther homoallantoïque. Note de M. Simon.

L'éther homoallantoïque résulte de l'action directe du pyruvate d'éthyle sur l'urée sans l'intervention d'aucun agent de condensation. Cet éther est une poudre blanche microcristalline insoluble dans l'eau et décomposable vers 200° C. Sous l'influence de la potasse aqueuse étendue ou concentrée et froide, il donne du pyvurile. L'homoallantoate de potasse obtenu par l'action directe de l'alcali sur l'acide homoallantoïque est parfaitement stable et ne se transforme pas en pyvurile potassé.

— Sur les éthers phosphoriques du glycol. Note de M. P. Carré.

On prépare les éthers phosphoriques du glycol en chauffant à 140-145° sous une pression de 15 millimètres à 18 millimètres un mélange équimoléculaire de glycol et d'acide phosphorique.

— Sur la nature de la fécule crue. Note de M. Maquenne.

Le grain de fécule possède, au point de vue chimique, la même composition que l'empois vieilli, et, par conséquent, on est autorisé à y voir de l'amidon rétrogradé, c'est-à dire le mélange d'amylocellulose à divers états de condensation.

— Synthèse biologique de l'oléine et de quelques éthers. Note de M. Pottevin.

La glycérine et d'autres alcools, entre autres l'alcool amylique, sont éthéréfiés par les acides oléique, stéarique, acétique, butyrique et propionique en présence de tissu pancréatique.

— Formation des composés terpéniques dans les organes chlorophylliens. Note de MM. Charabot et Hebert.

L'élimination systématique et complète des inflorescences produit un accroissement manifeste de la tige et, en ce qui concerne l'essence, une augmentation aussi bien de sa proportion centésimale que de

son poids absorbé dans les parties vertes Les organes chlorophylliens fournissent des composés terpéniques aux inflorescences. L'obscurité réduit considérablement à la fois la proportion centésimale et le poids absolu d'essence contenus dans la plante.

— Sur l'existence d'une diastase oxydo-réductrice chez les végétaux. Note de MM. Abelous et Aloy.

— La distribution géographique des Bryozoaires marins et la théorie de la bipolarité. Note de M. L. Calvet.

— Influence de la température sur la durée des phases de la division indirecte. Note de M. Jolly.

— Sur l'assimilation des alcools et des aldéhydes par le *sterigmatocystis nigra*. Note de M. Henri Coupin.

— Sur une fonction spéciale des mycorhizes des racines latérales de la vanille. Note de M. Jacob de Cordemoy.

— Sur les nappes de recouvrement du versant méridional de la Montagne Noire. Note de M. J. Bergeron.

— Observations géologiques aux environs de Thonon-les-Bains (Haute-Savoie). Note de M. Douxami.

— *Palæoblattina Douvillei*, considéré d'abord comme un insecte est une pointe génale de trilobite. Note de M. Agnus.

— M. L. Jays adresse une réclamation de priorité « Sur les radiations de nature inconnue de certaines eaux minérales. »

Séance du 15 février. — M. le Président annonce à l'Académie la perte douloureuse qu'elle vient de faire en la personne de M. Callandreau, Membre de la Section d'Astronomie. Après avoir rappelé la vie scientifique du défunt, M. le Président s'exprime ainsi :« M. Callandreau était un de ces savants modestes et laborieux, qui se livrent aux recherches les plus ardues sans se laisser rebuter par le temps qu'elles exigeront et sans aucun souci de leur réputation dans le public ; il était bien, à ce point de vue, l'élève fidèle et préféré de Tisserand ». Ces paroles ont dû produire l'effet d'une douche sur certains académiciens qui cherchent la célébrité plutôt dans une réclame de mauvais aloi que dans la valeur de leurs travaux scientifiques, ainsi que le *Moniteur* l'a démontré.

— Sur l'unicité de la solution simple fondamentale et de l'expression asymptotique des températures, dans le problème du refroidissement. Note de M. Boussinesq.

— Action du nickel réduit en présence de l'hydrogène, sur les dérivés halogénés de la série grasse. Note de MM. Sabatier et Mailhe.

Contrairement à ce qui a lieu pour les composés aromatiques, le systène nickel et hydrogène ne peut dans aucun cas substituer ce dernier corps aux halogénés dans les dérivés forméniques. Il y a cependant chaque fois élimination d'hydracide ; mais l'effet catalytique du métal paraît se borner ici à abaisser beaucoup la température à laquelle se produirait le dédoublement sous l'action de la chaleur seule.

— Lord Kelvin fait hommage à l'Académie d'un ouvrage qu'il vient de publier sous le titre : « Baltimore lectures on molecular dynamics and the wave theory of light ».

— M. René Horand soumet au jugement de l'Académie un Mémoire ayant pour titre : « L'agent pathogène de la syphilis est un hémo-protiste ou protozoaire ».

— M. Gagnière adresse une note sur l'existence d'une gaine gazeuse autour de la tige de platine de l'interrupteur électrolytique quand le phénomène lumineux a disparu.

— Sur les nombres quasi-rationnels et les fractions arithmétiques ordinaires ou continues quasi-périodiques. Note de M. Edmond Maillet

— Sur l'émanation de l'actinium. Note de M. A. Debierne.

Tandis que l'énergie ionisante de l'émanation de l'actinium diminue régulièrement depuis le moment du dégagement par l'actinium, l'énergie activante augmente d'abord rapidement, passe par un maximum et ne diminue régulièrement qu'après un certain temps. Les deux effets sont donc tout à fait distincts, et l'on est amené à considérer l'émanation comme étant constituée par deux espèces de centres d'énergie : les uns qui produisent l'ionisation dans les gaz probablement par émission de rayons de Becquerel, les autres qui provoquent la radioactivité induite sur les corps solides, et ceux qui activent succèdent à ceux qui ionisent.

— Phénomènes divers de la transmission des rayons N et applications. Note de M. Charpentier.

La transmission des rayons physiologiques et des rayons N peut s'opérer autrement que par un fil métallique. Le verre, le bois et d'autres corps considérés comme isolants réalisent cette sorte de conclusion.

— Sur les conditions de l'état indifférent. Note de M. Ariès.

— Sur l'influence des ions complexes dans l'électrolyse par courant alternatif. Note de MM. Brochet et Petit.

— Sur l'éther γ-chloroacétylacétique. Note de M. Lespiau.

Pour obtenir l'éther γ-chloracétylacétique on oxyde au moyen de bichromate de potassium en présence d'acide sulfurique, l'éther $CH^2ClCHOH.\ CH^2COOC^2H^5$. L'éther acétonique $CH^2ClCOCH^2COOC^2H^5$ que l'on obtient est séparé à l'état de sel cuprique que l'on décompose en l'agitant avec de l'acide sulfurique dilué en présence d'oxyle d'éthyle. C'est un liquide incolore piquant modérément les yeux ; sa densité est à 0°-1,23, il bout à 105° sous 11 millimètres, et distille à 205° sous la pression atmosphérique, mais en se décomposant.

— Sur le dichlorométhène dioxypropylbenzène et le carbonate de propylpyrocatéchine. Note de M. Delange.

Par l'action de 2 molécules de perchlorure de phosphore sur 1 molécule de dihydrosafrol, on obtient un liquide incolore très instable, fumant à l'air et qui distille à 142-145° sous 10 millimètres :

$$C^3H^7 - C^6H^3 \langle {}^{O}_{O} \rangle CH^2 + 2\,PCl^5 = C^3H^7 - C^6H^3 \langle {}^{O}_{O} \rangle CCl^2 + 2\,HCl + 2\,PCl^3.$$

le corps est extrêmement actif, l'eau le décompose d'après les deux réactions suivantes :

$$(1) \qquad C^3H^7 - C^6H^3 \langle {}^{O}_{O} \rangle CCl^2 + H^2O = 2\,HCl + C^3H^7C^6H^3 \langle {}^{O}_{O} \rangle CO$$

$$(2) \qquad C^3H^7.\ C^6H^3 \langle {}^{O}_{O} \rangle CO + H^2O = C^3H^7 - C^6H^3 \langle {}^{OH}_{OH} + CO^2.$$

Avec l'alcool absolu, il donne du chlorure d'éthyle et du carbonate de propylpyrocatéchine ; à chaud il y a production d'éther carbonique et de propylpyrocatéchine.

Le phénol réagit sur le dichlorométhène dioxypropylbenzène en donnant le diphénoxydroxypropylbenzène qui bout à 256-258° sous 17 millimètres.

L'anhydride acétique donne du chlorure d'acétyle et du carbonate de propylpyrocatéchine, il en est de même de l'acide acétique. L'action de l'oxychlorure de carbone sur la propylpyrocatéchine diiodée fournit directement le carbonate diphénolique, ce qui établit sa constitution.

— Sur les uréides glyoxyliques : allantoïne et acide allantoïque. Note de M. Simon.

L'allantoïne précipitée de sa solution potassique fraîche est régénérée, mais si l'on atteint un certain temps avant d'opérer cette précipitation, il se précipite de l'acide allantoïque. On peut observer cette transformation de l'allantoïne potassée en acide allantoïque, si l'on dissout l'allantoïne dans la potasse froide et concentrée. On peut de cette façon préparer facilement l'acide allantoïque qui se présente sous la forme d'une poudre blanche cristalline qui se décompose vers 165°. L'acide allantoïque se dissout dans l'acétate de potassium. La solution aqueuse d'acide allantoïque chauffée ne laisse rien déposer par refroidissement ; il s'est produit une décomposition en urée et acide glyoxylique. C'est à cette réaction qu'est due la précipitation incomplète par l'acide sulfurique et, voire même nulle par l'acide acétique, des solutions d'allantoate de potassium. Si on prolonge la chauffe, il y a production d'acide allanturique et formation inverse d'allantoïne.

— Quelques observations sur la composition de l'amidon de pomme de terre. Note de M. A. Fernbach.

D'après l'analyse de la fécule, il est permis de conclure que les petits granules représentent un noyau relativement riche en phosphore sur lequel viennent se superposer peu à peu, pour former des grains de plus en plus gros, des couches d'amidon exemptes de cet élément.

— Sur une résine de Copal et sur un Kino nouveaux fournis, la première par les fruits, et le second par l'écorce du *Dipteryx odorata* Wild : Note de MM. Edouard Heckel et Fr. Schlagdenhauffen.

— Variétés d'origine de nature et de propriétés des produits actifs solubles, développés au cours d'une infection. Note de M. A. Charrin.

On ne doit plus admettre la formule étroite. « Le microbe fait la maladie à l'aide de la toxine » comme suffisante.

— M. Stanislas Meunier adresse une note « sur une pluie de poussière à Palerme ».

— M. Emm. Pozzi-Escot adresse une note intitulée : *Procédé général de préparation des proto-chlorure et sur les propriétés chlorurantes d'un mélange d'acide chlorhydrique et d oxygène naissant.*

Séance du 22 février. — Sur quelques points de la théorie des fonctions algébriques de deux variables et de leurs intégrales. Note de M. Emile Picard.

— Etudes réfractométriques relatives à la constitution de quelques acides méthyniques cyanés. Note de MM. Haller et Muller.

L'introduction de radicaux négatifs dans des molécules neutres comme le camphre, les éthers acylacétiques, les éthers maloniques, etc., donne lieu à la production de corps à fonction nettement acide auxquels on a donné le nom d'acides *méthiniques*. Ces corps, d'après certaines réactions, se comportent comme des composés possédant le complexe.

$$- CO \langle {}^{CAz}_{CH\,-} \qquad \text{et d'après d'autres réactions comme contenant le complexe énolique :} \qquad COH \langle {}^{CAz}_{C}$$

L'examen réfractométrique pouvait permettre de savoir soit à l'état libre, soit à l'état statique, quelle était celle des deux formes qui existait. Les recherches de Brühl et Conrady ont démontré que la réfraction moléculaire d'un composé énolique C.OH = C < dépasse celle d'un composé cétonique (— CO — CH <) de 1,01 pour la raie α et de 0,94 pour la raie D. La dispersion moléculaire ($M\gamma - M\alpha$) des corps énoliques est également plus grande ; différence 0,16. Or, l'étude réfractométrique des dérivés méthiniques montre que, abstraction faite de toute autre considération, l'accumulation dans ces composés de radicaux négatifs exalte non seulement la fonction acide, mais encore la réfraction et la dispersion moléculaires.

— Sur le genre *Ortmannia* Rathb et les mutations de certains atyidés. Note de M. E. L. Bouvier.

— Action du sérum humain sur quelques trypanosomes pathogènes ; action de l'acide arsénieux sur le Tr. : gambiense. Note de M. Laveran.

Le sérum humain a une action efficace quoique faible sur le trypanosome des chevaux de Gambie, mais il est sans action sur le *trypanosoma Gambiense* qui est identique au *Tr. ungadense* qui a été indiqué comme l'agent pathogène de la maladie du sommeil En conséquence le trypanosome des chevaux de Gambie n'est pas le même que le Tr. : gambiense. Ce dernier disparaît de la circulation, chez les rats auxquels on l'a injecté, sous l'influence de doses suffisantes d'acide arsénieux. La trypanosomiase humaine est elle-même beaucoup améliorée par un traitement arsénical, mais il faut employer des doses fortes et espacées. Une bonne hygiène et une alimentation abondante sont aussi des facteurs importants dans le traitement de la trypanosomiase.

— Enregistrement au moyen de la photographie, de l'action produite par les rayons N, sur une petite étincelle électrique. Note de M. Blondlot.

— Hydrogénation directe de l'aniline ; synthèse de la cyclohexylamine et de deux autres amines nouvelles. Note de MM. Sabatier et Senderens.

Si l'on fait passer des vapeurs d'aniline entraînées par un courant d'hydrogène sur du nickel maintenu vers 190°, on constate une absorption interne du gaz ainsi qu'un dégagement important d'ammoniaque, et l'on condense un liquide à peu près incolore, d'odeur ammoniacale assez prononcée. Ce liquide contient, à côté d'une petite quantité d'aniline non transformée, trois amines qui s'y trouvent en proportions à peu près égales. Ce sont :

1° La cyclohexylamine $C^6H^{11}AzH^2$ qui bout à 134°C.

2° La dicyclohexylamine $(C^6H^{11})^2AzH$, bouillant à 250°C.

3° La cyclohexylaniline $C^6H^5AzH. C^6H^{11}$ qui bout à 275°.

— Sur les sols de végétation fossiles des sigillaires et des Lépidodendrées. Note de M. Grand'Eury.

— M. Moissan présente quelques fascicules d'un Traité de Chimie minérale, qu'il a publié chez Masson. Il peut paraître étonnant que M. Moissan ait un Traité de Chimie, mais il n'a fait qu'y apposer son nom écrit. Il est obligé d'avouer que c'est grâce au concours de collaborateurs bienveillants que cet ouvrage, inspiré certainement de l'ouvrage de Dammer, a pu être mené à bonne fin.

— M. Edmond Perrier présente à l'Académie un crâne d'Okapi. Il rappelle que M. Albert Gaudry appela *Helladotherium* un animal ruminant intermédiaire entre les girafes et les antilopes, dont il avait trouvé les ossements à Pekermi, petite localité voisine d'Athènes. Cette Helladothérium, que l'on croyait disparu, a été retrouvé vivant au Congo belge où il est connu sous le nom d'Okapi. L'administration du Musée du Congo indépendant belge a bien voulu faire parvenir au Muséum un squelette et une peau d'Okapi.

— M. Doyen donne lecture d'un Mémoire ayant pour titre : *Le cancer, étiologie, traitement.*

— M. Gellit soumet au jugement de l'Académie un Mémoire ayant pour titre : *Invention nouvelle : le point d'arrêt dans l'air.*

— M. Tommasi adresse à propos des rayons X une réclamation de priorité fondée sur une note qu'il a présentée à l'Académie le 22 mars 1896 et publiée sous le titre : *De l'effluviographie ou l'obtention de l'image par les effluves.*

— Parmi les pièces imprimées de la Correspondance, le secrétaire perpétuel signale : 1° Le tome II de la quatrième édition du *Traité théorique et pratique des moteurs à gaz et à pétrole*, par M. Aimé Witz.

2° Un ouvrage de M. Hermann Medebeck intitulé : *Taschenbuch zum praktischen Gebrauch für Flugtechniker und Luftschiffer.*

— Sur un groupe de problèmes de géométrie. Note de M. Guichard.

— Sur les suites de fonctions analytiques. Note de M. Montel

— Sur la représentation des fonctions par des suites de fractions rationnelles. Note de M. Montessus de Ballore.

— Sur la fragilité des métaux. Note de MM. A. Perot et Henri-Michel Lévy.

— Du rôle des corpuscules dans la formation de la colonne anodique des tubes à gaz raréfiés. Note de M. Pellat.

La luminescence du gaz appelée colonne anodique suit exactement la trajectoire des corpuscules négatifs, et n'a aucun rapport avec celle des ions positifs.

— Lois de propagation anomale de la lumière dans les instruments d'optique. Note de M. G. Sagnac.

— Relation entre la diffusion et la viscosité. Note de M. Thovert.

La vitesse de diffusion varie exactement en raison même de la viscosité du liquide où elle se produit.

— Contribution à l'étude de l'audition. Note de M. Marage.

— Sur le spectre de l'arc Note de M. C. de Watteville.

Les différences observées dans le spectre de l'arc ne peuvent être considérées que comme d'ordre purement thermique.

— Sur la décharge disruptive à très haute tension. Note de M. J. de Kowalski.

L'arc électrique à courant continu à haute tension et petite intensité a, d'une manière générale, le même caractère que l'arc à courant alternatif, étudié par MM. Guyet et Monasch. On y distingue aussi une zone stable et une zone instable.

Dans la zone stable, le rapport entre la longueur de l'arc, la chute du potentiel et l'intensité du courant semble pouvoir être exprimé par une équation linéaire.

La longueur limite de l'arc stable dépend de l'intensité du courant et de la différence du potentiel aux bornes des machines.

Dans la zone instable, l'arc à courant continu a un aspect dissymétrique : à peu près fixe à la cathode, il va aboutir successivement et très rapidement à des points très différents de l'anode.

— Nouveau récepteur pour la télégraphie sans fil. Note de M. Vasilesco Karpen.

— Sur les rayons N émis par un courant électrique passant dans un fil. Note de M. Jégou.

Tout fil parcouru par un courant électrique émet des rayons N Ces rayons augmentent l'éclat de la flamme bleue d'un bec de gaz. Un moyen bien simple d'avoir une source de rayon N consiste à prendre un élément Leclanché et à fermer le circuit pendant quelque temps. Le liquide accumule des rayons N et devient une source énergique de ces rayons.

— Essai de représentation de la loi du développement photographique en fonction de sa durée. Note de M. Adrien Guébhard.

— Nouveau type perfectionné de Chronographe. Note de MM. Robert Ludwig Mond et Meyer Wildermann.

— Sur la potentialisation spécifique et la concentration de l'énergie. Note de M. Ernest Solvay.

L'auteur admet que, pour expliquer la radioactivité du radium, la réceptivité d'un corps pour l'énergie (comme d'ailleurs sa transparence et son opacité) varierait avec sa nature et avec son état physique moléculaire, et ainsi qu'avec la nature et avec l'état physique du corps qui émet l'énergie.

— Recherches expérimentales sur la distillation. Note de MM. Charabot et Rocherolles.

Le rapport $\frac{P}{p}$ entre le poids de la substance la moins volatile et le poids de la substance la plus volatile que l'on recueille simultanément augmente : 1° lorsque la température à laquelle on maintient la seconde substance croît ; 2° lorsque la pression qui règne dans l'appareil décroît.

— Sur les mangani-manganates alcalino-terreux. Note de MM. Auger et Billy.

L'étude des manganates alcalino-terreux est incomplète. Les composés obtenus sous cette désignation n'ont pas été analysés. Or, aucun des produits préparés par les méthodes indiquées ne possèdent les propriétés d'un manganate. Pour obtenir des composés fixes et bien déterminés, MM. Auger et Billy ont fondu ensemble à des températures variant de 180° à 250° des mélanges de permanganate de potassium, de la base alcalino-terreuse et d'un mélange fusible de nitrates alcalins. Les composés obtenus répondent à la formule $Mn^2O^8M^3H^2O$. Ces sels peuvent être considérés comme une combinaison d'un manganite et d'un manganate. Ce sont des mangani-manganates.

```
        O.MOH
MnO <
        OM
          \
          /
MnO²O — OMOH
```

Le manganate de baryum appelé vert de Cassel est préparé comme il a été indiqué ci-dessus. C'est une poudre verte répondant à la formule $Mn^2O^8Ba^3H^2O$.

— Action de l'acide sur les solutions d'azotite de sodium. Note de M. Louis Meunier.

Contrairement aux assertions de MM. Marie et Marquis, l'acide carbonique ne déplace pas l'acide nitreux dans les solutions d'azotite de sodium.

— Sur la mannamine, nouvelle base dérivée du mannose. Note de M. E. Roux.

Par réduction de la mannosoxime on obtient la mannamine, qui est une base soluble dans l'eau, l'alcool et qui fond vers 139°. Son pouvoir rotatoire α_D est $-2°$ en solution à 10 $^0/_0$ sans multirotation. Un certain nombre de sels et d'autres dérivés ont été préparés. Avec le sulfure de carbone elle donne une mercaptomannoxazoline

```
         Az — CH²
HS — C <       |
         O —— CH — (CHOH)³ — CH²OH
```

qui fond à 216°.

Recherches sur la ricinine. Note de MM. Maquenne et Philippe.

La ricinine découverte par Tuson répond à la formule $C^8H^8Az^2O^2$. Par saponification potassique elle donne de l'alcool méthylique et de l'acide ricininique $C^7H^6Az^2O^2$. Ce dernier hydrolysé par l'acide chlorhydrique, se décompose suivant l'équation.

$$C^7H^6Az^2O^2 + 2\,H^2O = AzH^3 + CO^2 + C^6H^7AzO.$$

Le corps $C^6H^7AzO^2$ ressemble beaucoup au corps obtenu par MM. Ost et Bellemann en réduisant le chlorure de l'acide coménamique. C'est une méthyldioxypyridine ou méthyloxypyridone $C^5H^4AzO^2(CH^3)$.

Ces réactions très nettes permettent de considérer l'acide ricininique comme un dérivé carboxylé d'une iminométhylpyridine.

```
            CO                      C —— AzH                  C — AzH
            |                       |     |                   |
    CH — /    \ — C(OH)      CH — /   \ — C           CH — /   \ — C
CH³ — C — \    / — CH    CH³ — C — \   / — C — CO²H   CH³ — C — \   / — C — CO²CH³
            |                       |                         |
           AzH                      Az                        Az
```

Méthyloxypyridone. Acide ricininique. Ricinine.

— Sur l'inversion du sucre. Note de M. Lindet.

Cette note confirme les résultats obtenus par MM. Raymann et Jule au sujet de l'inversion du sucre. Ces chimistes ont remarqué que l'eau bouillante n'intervertissait pas le sucre dans un vase en verre mais que l'inversion se produit au contraire en présence du cuivre, de l'argent, des métaux de la famille du platine, ces métaux agissant par catalyse en augmentant l'action inversive de l'eau Dans un vase en cuivre ou en argent il se fait, en outre, une petite quantité d'acide; il ne s'en produit pas dans un vase en platine.

— Sur l'existence simultanée dans les cellules vivantes de diastases à la fois oxydantes et réductrices et sur le pouvoir oxydant des réductases. Réclamation de priorité. Note de M. Emm. Pozzi-Escot.

— Sur le développement des cryptogames vasculaires. Note de M. G. Chauveaud.

La tige des Fougères est constituée par la fusion de parties différentes, en nombre variable suivant le niveau considéré.

— De la place systématique des endophytes d'orchidées. Note de M. Gallaud.

Contrairement à ce que l'on a cru jusqu'à présent, les formes libres auxquelles il faut rattacher les endophytes ne sont pas des Fusarium.

— Mycélium et forme conidienne de la morille. Note de M. Molliard.

— Sur l'âge des squelettes humains des grottes de Menton. Note de M. Marcellin Boule.

Ces squelettes remontent les uns à un moment fort reculé des temps quaternaires, les autres au quaternaire moyen et d'autres enfin au quaternaire supérieur.

— Sur le gouffre-tunnel d'Oupliz Tsiké (Transcaucasie). Note de M. Martel.

A Oupliz-Tsiké (8 kilomètres de Gori) se trouve un abime naturel situé dans une masse de grès miocène. Ce gouffre s'ouvre horizontalement avec 5 à 7 mètres de hauteur, prend la forme d'une galerie cylindrique de 4 à 5 mètres de diamètre inclinée de 20° à 30° sur l'horizon; sa longueur est de 15 mètres; elle se termine par une ouverture d'à peine 1 mètre de hauteur débouchant sur la vallée de la Koura.

— Recherches sur l'émission des rayons N dans certains phénomènes d'inhibition. Note de MM. Charpentier et Mayer.

— Action des radiations du radium sur les colloïdes, l'hémoglobine, les ferments et les globules rouges. Note de MM. Victor Henri et André Meyer

— De l'émission des rayons N dans quelques cas pathologiques (myopathies, névrites, polyomyélites de l'enfance, paraplégie spasmodique, hémiplégie par lésions cérébrales, paralysies hystériques). Note de M. Gilbert Ballet.

— Influence des radiations du radium sur la toxicité du venin de vipère. Note de M. Phisalix.

Les radiations du radium atténuent la toxicité du venin de vipère.

— Méthode physique et chimique de reconnaissance et de mesure des courants sous-marins profonds. Note de M. Thoulet.

— Nouvelle observation sur la phtiriose de la vigne. Note de MM. Mangin et Viala.

— Sur les effets du greffage de la vigne Note de MM. Lucien Daniel et Ch. Laurent.

L'anatomie montre que la vigne varie spécifiquement sous l'influence du greffage tout comme le prouve la morphologie externe.

Le vin des vignes greffées diffère sensiblement du vin des vignes non greffées, et les variations de ses divers éléments dépendent de la nature des sujets Ce changement peut être utile ou nuisible suivant les cas, c'est-à-dire qu'il y a des greffages améliorants et des greffages détériorants.

M. Rigaux adresse une note intitulée : *des effets de la potasse comme engrais.*

Séance du 29 février. – M. le Président annonce, à l'Académie, la perte qu'elle vient d'éprouver dans la personne de M. Emile Laurent, Correspondant pour la section d'Economie rurale.

— Sur les formes quadratiques invariantes par une substitution linéaire donnée (mod. p.). Note de M. Camille Jordan.

— D'une condition nécessaire pour la stabilité initiale d'un milieu élastique quelconque. Note de M. P. Duhem.

— Sur une nouvelle espèce de rayons N. Note de M R. Blondlot.

Parmi les rayons émis par une lampe Nernst, outre les rayons N, il existe des rayons qui, contrairement à ces derniers, diminuent l'éclat d'une source lumineuse, ce sont les rayons N.

— Particularités que présente l'action exercée par les rayons N sur une surface faiblement éclairée. Note de M R. Blondlot.

Si l'on regarde normalement une surface faiblement éclairée, on constate que l'action des rayons N la rend plus lumineuse; mais si, au contraire, on la regarde très obliquement, presque tangentiellement, on constate que l'action des rayons N la rend moins lumineuse : autrement dit, l'action des rayons N augmente la quantité de lumière émise normalement, tandis qu'elle diminue la quantité de lumière émise très obliquement.

— Sur la transparence de certains corps pour les rayons N.

La plupart des corps, sous l'épaisseur utilisée, sont opaques pour certaines radiations et transparentes pour d'autres; l'argent est transparent, même sous une épaisseur relativement grande, pour toutes les radiations, et le palladium, le nickel et l'iridium sont complètement opaques. Quant au plomb, il est transparent, mais cette transparence est abolie par la couche d'oxyde ou de carbonate qui se forme à sa surface. Si l'on enlève cette couche, le plomb devient transparent pour certaines radiations.

— Cas particuliers d'émission de rayons N. Note de M. Bichat.

Si le long d'un tube de Natterer contenant de l'acide carbonique et placé verticalement, on déplace de haut en bas un écran phosphorescent, on constate que la partie supérieure du tube, où il y a du gaz, ne produit pas d'action sensible, que l'action commence à se produire au niveau du liquide et qu'elle

augmente à mesure qu'on descend l'écran. Les couches profondes comprimées par la colonne de liquide qui se trouve au-dessus produisent donc plus d'effet. On constate le même phénomène avec un tube à protoxyde d'azote et avec un siphon à acide sulfureux.

M Lippmann présente, à l'Académie, le Volume de la *Connaissance du temps pour* 1906, publié par le Bureau des Longitudes.

— M. le secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance un ouvrage de M. Cossmann ayant pour titre : *Essais de Paléoconchiologie comparée.*

— M. Michel Lévy communique à l'Académie un télégramme de M. Kilian adressé de Grenoble le 25 février, signalant une secousse sismique produite à Grenoble à 7 h. 8 m. 29 s. du soir.

— Observation d'une occultation d'étoile faite le 24 février 1904 à l'Observatoire de Toulouse. Note de M. Montangerand.

— Sur la déformation continue des surfaces. Note de M. Tzitzeica.

— Sur le frottement de pivotement. Note de M. Lecornu.

— Méthode pour l'étude expérimentale des mouvements secondaires sur les véhicules en marche. Note de M. Sabouret.

— Sur le diastoloscope et les résultats qu'il a permis d'obtenir. Note de M. Chabrié.

— Stato-voltmètre. Appareil mesurant de 2 à 40 000 volts en équilibre stable. Note de M. Crémieu.

— Sur la rotation magnétique du plan de polarisation des rayons N. Note de M. Bagard.

— Sur l'action des champs magnétiques sur les substances phosphorescentes. Note de M. Gutton.

En résumé, chaque fois que des variations d'intensité d'un champ magnétique ou des déplacements des lignes de force produisent des forces électromotrices à l'endroit où se trouve le sulfure phosphorescent, on observe une augmentation d'éclat de la phosphorescence.

— Aspect des étincelles données avec un interrupteur Wehnelt par le secondaire de la bobine à la fermeture et à l'ouverture du courant primaire. Note de M. Gagnière.

— Sur l'entraînement par coagulation. Note de M. Jacques Duclaux

Les entraînements par coagulation sont de simples phénomènes de déplacement chimique.

— Etude théorique de la dissociation de l'oxyhémoglobine. Actions de la concentration et de la température. Note de M. Victor Henri

— Sur un arséniure de cadmium. Note de M. Granger.

Le cadmium chauffé dans la vapeur d'arsenic, entraîné par un courant d'hydrogène ou d'autre gaz inerte, se combine facilement avec cet élément. On a pu préparer ainsi l'arséniure Cd^3As^2 qui se présente sous forme de cristaux octaédriques rougeâtres brillants, associés avec les faces du cube. Son poids spécifique est 6,211 à + 15°. Ce corps est plus stable sous l'influence de la chaleur que l'arséniure de cuivre Cu^5As^2.

— Copulation des sels de dinaphtopyryle avec les amines aromatiques di-alcoylées. Note de M. R. Fosse.

Les sels de dinaphtopyryle réagissent sur les amines aromatiques di-alcoylées pour donner de nouvelles bases résultant de la substitution du radical dinaphtopyryle à un atome d'hydrogène de l'amine cylique.

$$CH\begin{matrix}\diagup C^{10}H^6 \diagdown \\ \diagdown C^{10}H^6 \diagup\end{matrix}O.\ Br + HC^6H^4Az : R^2 = CH\begin{matrix}\diagup C^{10}H^6 \diagdown \\ \diagdown C^{10}H^6 \diagup\end{matrix}O \quad (CH \mid C^6H^4AzR^2.\ AzBr)$$

L'union du radical dinaphtopyryle se fait avec le carbone benzénique de l'amine, situé en para, conformément à la formule suivante :

$$\begin{matrix}R\diagdown \\ R\diagup\end{matrix}Az - \langle\quad\rangle - CH\begin{matrix}\diagup C^{10}H^6 \diagdown \\ \diagdown C^{10}H^6 \diagup\end{matrix}O$$

La constitution de l'un des produits de copulation a été établie par synthèse. Le corps qui résulte de l'action du bromure de dinaphtopyryle sur la diméthylaniline est identique au produit de condensation de la diméthylparaamidobenzaldéhyde et du naphtol-β engendré d'après l'équation

$$\begin{matrix}CH^3\diagdown \\ CH^3\diagup\end{matrix}Az - \langle\quad\rangle - CH.O + 2\,H.C^{10}H^6OH = 2\,H^2O + \begin{matrix}CH^3\diagdown \\ CH^3\diagup\end{matrix}Az - \langle\quad\rangle - CH\begin{matrix}\diagup C^{10}H^6 \diagdown \\ \diagdown C^{10}H^6 \diagup\end{matrix}O.$$

Comme dans le cas de la condensation du pyryle avec les phénols, il faut admettre la formation du corps intermédiaire

$$CH\begin{matrix}\diagup C^{10}H^6 \diagdown \\ \diagdown C^{10}H^6 \diagup\end{matrix}O - C^6H^4Az\begin{matrix}\diagup R \\ \diagdown R\end{matrix} \quad \text{correspondant aux azoïques} \quad R' - Az^2 - C^6H^4Az\begin{matrix}\diagup R \\ \diagdown R\end{matrix}.$$

Le diméthylaminophényldinaphtopyrane ainsi obtenu est un corps blanc cristallisé, fusible à 207°-208°. Le dérivé diéthylé fond à 230°-231°.

— Ethylidène camphre. Acide éthylhomocamphorique. Note de M. J. Minguin.

L'éthylcamphocarbonate de méthylesaponifié par la potasse alcoolique donne l'éthylcamphre. Ce dernier en solution sulfocarbonique traité par le brome donne le monobromoéthylcamphre qui, sous l'influence de la potasse alcoolique, perd HBr pour donner l'éthylidène camphre bouillant à 110°-115° C. sous 1 centimètre de pression. Son pouvoir rotatoire dans l'alcool est $\alpha_D = + 113°$. En même temps qu'il se forme du camphre éthylé dans la saponification de l'éthylcamphocarbonate de méthyle, il se

produit, suivant la température où l'on opère, de l'acide éthylhomocamphorique fusible à 135 et 140°, et dont le pouvoir rotatoire sous l'alcool est égal à + 39°,65.

— Sur la synthèse des acides αα-diméthyladipique et αα diméthylglutarique. Note de M. G. Blanc.

Pour obtenir synthétiquement l'acide αα-diméthyladipique on chauffe en tube scellé à 270° avec du cyanure de potassium sec la lactone qui se forme dans la réduction de l'éther αα-diméthylsuccinique par le sodium

L'éther αα-diméthylglutarique traité par la même méthode donne l'acide αα-diméthyladipique.

— Production de l'acétylméthylcarbinol par les bactéries du groupe du Bacillus mesentericus. Note de M. H Desmots.

Le *Bacillus mesentericus vulgatus*, le *B. fuscus* de Flügge, le *B. flavus* de Baumgarten, le *B. niger* de Begerinck, le *B. ruber* de Migula attaquent la glycérine la mannite, le glucose, le saccharose avec interversion. la dextrine. l'inuline. l'empois d'amidon, les pommes de terre quand on les cultive dans des milieux additionnés de 2 °/₀ de peptone et de carbonate de chaux et des produits indiqués. Parmi les corps qui prennent naissance par suite de cette action, on rencontre l'acétylméthylcarbinol Le *B. tenius* et le *Tyrothrix tenius* donnent également de l'acétylméthylcarbinol en quantités appréciables.

— Sur les perles de nacre. Note de M. Raphaël Dubois

— Action des sources de rayons N sur différents ordres de sensibilité, notamment de l'olfaction, et émission de rayons N par les substances odorantes. Note de M. Charpentier.

— Sur le pigment des capsules surrénales Note de M. C. Gessard.

Le chromogène des capsules surrénales est, sous l'état incolore qui résulte du manque d'oxygène, le produit que l'on ne connaissait, encore que coloré, de l'action de la tyrosinase sur la tyrosine

— De l'action des rayons dégagés par le sulfure phosphorescent de calcium sur la fermentation lactique. Note de M. Ch. Richet.

— Mécanisme du mouvement de l'aile des insectes. Note de M. Lucien Bull.

— Sur la lignification des organes souterrains chez quelques plantes des hautes régions. Note de M. André Dauphiné.

— Sur les phénomènes morphologiques de la germination, et sur la structure de la plantule chez les palmiers. Note de M. Gatin

— Sur l'hivernage de l'oïdium de la vigne. Note de M. Gy de Istvanffi.

— M. Ménard adresse une Lettre relative à une vigne qui était atteinte de plusieurs maladies cryptogamiques, et qu'il a soumise à un traitement par l acide salicylique.

Séance du 7 mars. — M. le Président annonce la mort de M. Fouqué, doyen de la section de minéralogie, décédé le 7 mars au matin Il faisait partie de l'Académie depuis 1881, était ancien élève de l'Ecole normale et beau-père de M. Lacroix. M le Président annonce la mort de M. Perrotin, directeur de l'Observatoire de Nice, Correspondant pour la section d'astronomie.

— Recherches sur les échanges gazeux entre l'atmosphère et les plantes séparées de leur racine et maintenues dans l'obscurité Note de M. Berthelot.

— Sur les rhizomes et les racines des fougères fossiles des Cycadofilices. Note de M. Grand'Eury.

— Sur la formation d'acide glycuronique dans le sang Note de M. Lépine et Boulud.

M. Agassiz est nommé à la majorité absolue des suffrages membre associé en remplacement de Sir George Gabriel Stokes décédé.

— M. Warming est élu à l'unanimité des suffrages correspondant pour la section de Botanique en remplacement de M. Agardh.

— M Bouquet de la Grye présente à l'Académie une publication « Sur les ballons sondes ».

— Cohésion électrique de l'argon et de ses mélanges. Note de M E. Bouty.

Ce qui caractérise l'argon c'est d'abord la petitesse de sa cohésion dialectrique, très inférieure même à celle de l'hydrogène C'est ensuite l'accroissement remarquable de cette cohésion produite par de simples traces de gaz étrangers Cet accroissement est beaucoup plus considérable que ne l'indique la loi des mélanges et fournit un moyen de contrôler la pureté de l'argon.

— Loi générale de la magnétofriction. Note de M. Pellat.

Dans un champ magnétique interne, les corpuscules en mouvement (rayons cathodiques) subissent une action analogue à un frottement anisotrope considérable dans le sens perpendiculaire aux lignes de force et nul ou presque nul dans le sens de ces lignes.

— Vérifications expérimentales des lois de la propagation anomale de la lumière le long de l'axe d'un instrument d'optique. Note de M. G. Sagnac.

— Démonstration élémentaire de la règle des phases Note de M. Raveau.

Pour démontrer la règle des phases, il n'est pas nécessaire de faire appel aux principes de Thermodynamique ; il suffit d'invoquer les caractères expérimentaux de l'équilibre réversible des systèmes hétérogènes. Cet équilibre. défini par la *Phase* des différentes parties homogènes, est déterminé par la constitution globale chimique du système la température et la pression. Tout équilibre qui ne présenterait pas ces caractères ne saurait être qualifié de réversible.

— Différents régimes de l'étincelle fractionnée par soufflage. Note de MM. J. Lemoine et L. Chapeau.

L'oxydation spontanée du laiton provoque des étincelles plus nombreuses et correspondant à un potentiel explosif plus faible qu'avec des boules polies. L'aluminium ne peut fonctionner que comme le laiton oxydé.

— Action de certains phénomènes chimiques et osmotiques sur la phosphorescence. Note de M. Lambert.

L'action des ferments solubles émet des rayons N. En séparant par une membrane de parchemin deux solutions de tension osmotique différente de deux substances, ou même deux solutions de concentration inégale d'un même électrolyte, on voit se manifester l'action sur l'écran phosphorescent.

— Sur l'Europium. Note de MM. Urbain et Lacombe.

L'europium signalé, en 1892, par Lecocq de Boisbaudran dans certaines solutions samarifères et isolé ensuite par Demarçay qui le désigna d'abord par Σ et qu'il nomma ensuite du nom qu'il porte maintenant, a un poids atomique égal à 151,79, nombre qui diffère du nombre réel de moins de 0,06.

— Action de l'anhydride carbonique sur les métaux ammoniums. Note de M. Et. Rengade.

L'anhydride carbonique réagit sur le sodium ammonium et le potassium ammonium, en donnant du carbamate alcalin et en mettant l'hydrogène en liberté au-dessous de 50°. A une température moins basse, il se produit en même temps un formiate alcalin aux dépens de l'hydrogène formé par la première réaction.

— Méthode générale de préparation des chlorures anhydres. Note de MM. Matignon et Bourion.

Le mélange chlore et chlorure de soufre constitue un excellent agent chlorurant pour les oxydes. Il fonctionne à basse température et permet de préparer commodément les chlorures anhydres, même dans le cas des oxydes les plus exothermiques correspondant à des chlorures d'allure métalloïdique, c'est-à-dire relativement peu exothermiques.

— Sur les phényluréthanes des sucres. Note de M. L. Maquenne et W. Goodwin.

On peut obtenir facilement les phényluréthanes des sucres de la manière suivante. On porte à l'ébullition un mélange du sucre employé avec un léger excès de carbanile (un quart en plus de la théorie) dilué dans deux ou trois fois son volume de pyridine anhydre. L'attaque se fait rapidement sans projection ni prise en masse et il ne se forme que peu de diphénylurée. Lorsque la réaction est complète, on dessèche rapidement le tout sur un bain de sable et l'on épuise le résidu par l'alcool bouillant, jusqu'à ce qu'une goutte du liquide filtré ne dépose plus d'aiguilles en s'évaporant sur une lame de verre, puis par l'eau. Ce procédé a permis de préparer un grand nombre de phényluréthanes des sucres.

— Sur les allyl et propényl alcoylacétones. Note de M. Blaise.

La condensation des nitrites avec l'iodure d'allyle en présence du zinc conduit aux alcoyl-allylcétones. Or, ces dernières se transforment rapidement et facilement sous les actions les plus faibles en propénylcétones. Cette transformation se produit lorsqu'on fait bouillir à reflux, une cétone allylée avec de l'acide sulfurique à 10 %. Dans ce cas, la réaction est un peu plus complexe, il y a production simultanée d'une cétone β-hydroxylée

$$CH^2 : CH. CH^2. CO. R \rightarrow CH^3. CH : CH. CO. R \rightarrow CH^3. CHOH. CH^2. CO. R.$$

Si l'on cherche à condenser la cétone β-hydroxylée avec l'aldéhyde formique en présence de la pipéridine, on n'obtient aucun produit de condensation mais on constate la formation d'une cétone propénylée de point d'ébullition supérieur de 10° à celui de la cétone allylée.

— Combinaison du saccharose avec quelques sels métalliques. Note de M. D. Gauthier.

L'auteur signale la combinaison du saccharose avec les iodures de sodium de potassium, de lithium comme représentée par la formule générale $C^{12}H^{22}O^{11}MI.\ 2H^2O$. Les sulfocyanures se combinent aussi avec le sucre.

Sur le développement des plantes grasses annuelles, étude de l'azote et des matières ternaires. Note de M. G. André.

— Sur le développement du périthèce chez les ascomycètes. Note de M. P. A. Dangeard.

— Sur la perpétuation du mildiou de la vigne. Note de M. Gy de Istvanffi.

— Failles et plis. Note de M. Douvillé.

Pendant la durée des temps géologiques, la longueur de l'équateur ne paraît pas avoir changé d'une manière notable, tandis qu'au contraire, les méridiens ont diminué de longueur. D'où cette conséquence singulière que l'aplatissement du sphéroïde terrestre aurait augmenté progressivement. Ce qui semblerait indiquer que le mouvement de rotation de la terre a été en s'accélérant.

— Sur la composition chimique des assises cristallophylliennes de la chaîne de Belledonne (Alpes Occidentales). Note de MM. Termier et Leclère.

Le terrain cristallophyllien de la chaîne de Belledonne est un terrain sédimentaire paléozoïque, devenu métamorphique avant le dépôt du stéphanien. Formé surtout de micachistes à séricite et de chloritoschistes, il comprend aussi des gneiss ordinaires (riches en silice et en alcalis), des corps feldspathiques, des schistes carburés, noirs, des gneiss basiques (riches en amphibole). Çà et là, des amas intrusifs de gabbros apparaissent interstratifiés.

— Action des rayons N, sur la sensibilité auditive. Note de M. Charpentier.

— Actions physiologiques des rayons N_1 de Blondlot. Note de M. Charpentier.

Les rayons N_1, qui ont une action inverse des rayons N sur des plaques lumineuses, agissent aussi d'une façon inverse sur le système nerveux

— Sur les relations du chromogène surrénal avec la tyrosine. Note de M. Bertrand.

La substance chromogène des capsules rénales est l'épinéphryne appelée aussi depuis sa découverte par Abel et Crawford, suprarénine, adrénaline, etc. Or, cette épinéphryne possède deux atomes d'hydrogène de plus que la tyrosine et deux groupes oxydryles au lieu d'un, et elle s'oxyde sous l'influence de la laccase.

— Oxydation de l'acide formique par les extraits animaux en présence de peroxyde d'hydrogène. Note de M. Batelli.

— Action des oxydases artificielles sur la toxine tétanique. Note de MM. Lumière et J. Chevrottier.

— M. E. Lagrange adresse une note *Sur une erreur entachant les coefficients de conductibilité calorifique des métaux déterminés* par Péclet.

— M. Pozzi-Escot adresse une note ayant pour titre *Applications du métogallol au développement de l'image latente en photographie.*

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Séance extraordinaire du 25 janvier 1904

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté avec cette observation que la note sur les enlevages, présentée par M. Romann, est faite en collaboration avec M. Alliston.

Hydrosulfite. Plis Emile Zundel nos 1345, 1361 *et* 1388 *et Camille Kurz*, no 1357. — Le rapporteur a réuni en un seul rapport l'examen de ces trois pièces concernant, l'une la préparation de l'hydrosulfite de zinc et ses applications, les deux autres, l'emploi dans l'impression des hydrosulfites solides stabilisés par la formaldéhyde.

Ce rapport s'occupe, en outre, d'un nouveau bistre de chrysoïdine rongeable par les hydrosulfites-formaldéhydes de la manufacture Emile Zundel

M. H. Schmid a confirmé la justesse de l'observation de M. Kurz, que le simple mélange d'hydrosulfite de soude solide et de formaldéhyde, fait dans la couleur même, ronge le rouge para en blanc parfait; il s'est assuré que l'effet d'enlevage de la même couleur, exempte de formaldéhyde, est presque nul.

D'un autre côté, il a constaté la stabilité défectueuse de la couleur Kurz qui se décompose au bout de peu de temps, en dégageant une mauvaise odeur, noircissant les rouleaux de cuivre à la manière des colorants soufrés et s'affaiblissant graduellement, jusqu'à extinction complète de tout pouvoir rongeant. Cette détérioration spontanée provient d'une insuffisance d'aldéhyde protectrice qui donne lieu à une oxydation de l'hydrosulfite de soude non engagé en composé double stable; le produit de cette oxydation, le bisulfite sodique, agit sur une autre partie de l'hydrosulfite avec formation de sulfite de soude et d'acide hydrosulfureux libre. Dans la décomposition instantanée de ce dernier il se dégage du gaz sulfureux et s'élimine du soufre, cause de l'attaque des rouleaux. — En augmentant la dose de la formaldéhyde dans la recette indiquée dans le pli de M Kurz, ces inconvénients ne se produisent plus.

D'autre part, le rapporteur a trouvé confirmée, par ses essais, la perfection avec laquelle les couleurs azoïques insolubles engendrées sur la fibre, telles que le rouge paranitraniline et le puce chrysoïdine, sont rongées, au vaporisage, par l'hydrosulfite de soude formaldéhyde préparé d'avance et isolé à l'état solide, ainsi que l'extrême stabilité des couleurs d'enlevage dérivant de ces couleurs dont il n'a pas pu constater une diminution de la force rongeante, après une conservation de trois semaines.

Le comité vote l'impression du pli Kurz et des 3 plis cachetés Zundel et du rapport de M. Schmid.

Application de l'hydrosulfite-formaldéhyde. — MM. Aug Romann et O. Alliston annoncent qu'ils ont trouvé, en confirmation avec les essais de M. Henri Schmid, qu'une couleur faite d'après la recette de M. Kurz (pli cacheté no 1357 du 1er décembre 1902) était peu stable et que, pour en augmenter la stabilité, il était nécessaire de renforcer les proportions de formaldéhyde.

D'un autre côté, faisant suite à leurs essais, ces Messieurs sont également arrivés à augmenter la stabilité de la couleur Kurz :

1° Par l'addition de sels alcalins (carbonate de soude, carbonate de chaux, etc.);

2° Par l'addition, par litre de couleur, de 60 grammes de sulfite de potasse à 40° Bé ou 80 grammes bisulfite de soude additionné de soude nécessaire à sa transformation en sulfite; une couleur faite dans ces conditions se conserve neuf jours au moins. Une couleur faite avec l'hydrosulfite NF, des Farbwerke Meister Lucius et Bruning, se conserve, dans des conditions normales, plusieurs semaines.

Les auteurs se proposent de continuer leurs essais à ce sujet

Application par impression d'une série de nouveaux colorants directs sur coton, par MM. Ed. Kopp et Cam. Favre. — M. Oscar Michel dépose son rapport sur le procédé appliqué par les auteurs, et conclu à l'insertion des plis cachetés au Bulletin, suivis de son rapport.

Séance du 3 février 1904

Enlevage de couleur sur noir d'aniline développé sur laine, par M. Pokorny (pli cacheté no 1056 du 1er octobre 1898). — M Schmid donne lecture de son rapport sur ce pli cacheté. Il résulte de cette étude qu'avant M. Pokorny, M. Jaquet, en août 1891, puis la maison Oehler, un mois plus tard, ont exécuté cet article, dans lequel M. Jaquet seul a produit du blanc.

Le comité, jugeant qu'en dehors de toute question de priorité le pli de M. Pokorny offrait un certain intérêt, en vote l'impression, suivie du rapport de M. Schmid.

Demi-enlevage sur tannin (pli cacheté no 1180, du 7 mai 1900, par M. Ch. Zundel). — L'auteur imprime sur tissu préparé au tannin une couleur renfermant du silicate, borate, sulfite, hyposulfite, carbonate de soude et vaporise. Ces corps d'une alcalinité réduite ne transforment en acide gallique qu'une partie du tannin et produisent ainsi un demi-enlevage.

L'examen de ce pli est renvoyé à M. Oscar Alliston.

Bronze des cloches de Soultzmatt. — M. Fr. Kessler a envoyé des échantillons de *bronzes* pris sur deux vieilles cloches de Soultzmatt.

MM. Nœlting et Wild veulent bien se charger d'en analyser la composition.

Enlevage bleu de Prusse sur rouge turc. — Une lettre de M. Bontemps, datée de Passaie (U. S. A.), fait observer que l'emploi du prussiate jaune, comme en fait foi sa lettre du 20 décembre, a été essayé par lui dans sa couleur bleu enlevage sur rouge turc et qu'il y a substitué le prussiate rouge.

L'auteur semble n'avoir pas bien saisi le sens de la modification proposée à sa recette par M. H. Schmid. Cette dernière, en effet, ne réside pas dans l'emploi de tel ou tel prussiate, mais dans la réunion, en *une* couleur, des deux agents générateurs du bleu de Prusse, du fer et du prussiate. Ce procédé qui, vu la causticité de la couleur d'enlevage, n'est réalisable qu'en présence de glycérine, donne lieu à la suppression du fer dans le dégommage acide qui suit le vaporisage, et à une meilleure fixation du bleu.

Encre à marquer les tissus, devise : « America ». — L'auteur propose le nitrate d'argent. Ce procédé est connu depuis longtemps pour marquer le linge, mais n'a pas d'intérêt industriel.

Blanchiment des tissus. Procédé pour enlever les taches de graisses minérales, devise : « America ». — L'auteur recommande l'emploi d'un dissolvant à appliquer à la main, procédé qui peut convenir pour un vêtement mais non dans l'industrie du blanchiment où il s'agit, pour réaliser le dégraissage des tissus, de trouver une drogue susceptible de produire son effet lorsqu'on l'introduit dans une lessive ou qu'on la fait intervenir dans une opération quelconque du blanchiment, de façon à éviter toute main d'œuvre supplémentaire et tout traitement spécial.

Séance du 2 mars 1904.

Mordançages en etain, fer et alumine sur soie. — M. Léon Bloch lit son rapport sur les travaux de M. P. Heermann, qu'il a contrôlés en certaines parties par des expériences. Le rapporteur jugeant que l'étude du concurrent dénote une somme d'efforts dignes d'une récompense, propose de lui attribuer une médaille d'argent. — Le comité se rallie à cette manière de voir et vote une médaille d'argent en faveur de M. Heermann, ainsi que l'insertion au Bulletin du rapport de M. Bloch.

Bronze des cloches de Soultzmatt et de Zellenberg. — M. Nœlting a chargé M. M. Battegay, assistant à l'école de chimie, de l'analyse de ces métaux. Voici le rapport de M. Battegay :

Analyse du bronze des cloches de :

Zellenberg (1410) :	Etain	18,7
	Cuivre	81,3
Soultzmatt (1370) :	Etain	21,1
	Cuivre	78,9

Ces bronzes ne contiennent pas d'autres métaux.

Demi-réserve sur mordant tannin-émétique. — M. Cam. Favre n'ayant relevé aucune antériorité aux plis cachetés de M. Bourry, conclut à la publication de ces plis au Bulletin, suivis de son rapport. — Approuvé.

Affaiblissement du coton par les acides sous l'influence de l'air chaud et du vaporisage Mesures dynamométriques — M. Albert Scheurer présente l'ensemble d'un travail dont les différentes parties ont été lues au comité et en séance, et dont l'impression a été votée au cours des séances générales des 26 septembre 1900 et 24 avril 1901. L'auteur, jugeant ces notes incomplètes, les avait retirées pour contrôler certains résultats et pour les remanier. Elles sont aujourd'hui en état de paraître au Bulletin.

Flavonols. Leur synthèse par le nitrite d'amyle et l'acide chlorhydrique. — Pli n° 1427 du 7 novembre 1903, par MM. Kostanecki et Lampe.

Synthèse de la fisétine. — Pli cacheté n° 1451 du 30 janvier 1904, par MM. Kostanecki, Lampe et Tambor.

Ces deux plis sont renvoyés à l'examen de M. Nœlting

Blanchiment du coton. Moyen d'enlever les taches de graisses minérales. — Concours aux prix.

L'auteur propose un mélange de « Monopolseife » et de tétrachlorure de carbone.

On applique et frotte ce mélange sur la tache de graisse.

Tous les industriels connaissent les propriétés détachantes d'un mélange de savon et de benzine, ou de tout autre hydrocarbure. Ce n'est pas un topique qu'il faut trouver : c'est un corps à ajouter aux lessives de blanchiment et dont il faut imprégner toute la marchandise, celle qui est tachée aussi bien que celle qui ne l'est pas. Cette question a déjà reçu des éclaircissements au procès-verbal de la séance du 3 février 1904.

Le travail portant pour devise : « Vereinige Gutes mit Gutem » ne répond pas aux exigences du prix n° 40, qui dit : « Le nettoyage à la main n'est pas considéré comme une solution de la question. » — Le renvoi aux archives est prononcé.

Colorants nouveaux pour laine — Pli cacheté n° 1079, déposé par M. Prud'homme le 30 janvier 1899.

M. E. Nœlting donne lecture du rapport suivant concernant ce dépôt :

Messieurs,

Vous m'avez chargé d'examiner un pli cacheté de M. M. Prud'homme sur de nouveaux réactifs des aldéhydes et sur des séries de nouveaux colorants.

Les réactions de M. Prud'homme sont entièrement nouvelles et fort intéressantes ; je vous propose, en conséquence, de demander l'insertion du pli au Bulletin.

En faisant réagir la formaldéhyde et la benzaldéhyde sur la fuchsine diazotée décolorée par l'hydrosulfite, M. Prud'homme a obtenu, dans le premier cas, un colorant violet, dans le second un bleu. J'ai répété l'expérience de M. Prud'homme et j'ai appliqué sa réaction à toute une série d'aldéhydes que j'avais à ma disposition. La réaction a eu lieu dans tous les cas. Ainsi, avec les trois nitrobenzaldéhydes, les trois oxybenzaldéhydes, la m-toluylaldéhyde, la p-chlorobenzaldéhyde, l'o- et p-amidobenzaldéhyde, l'o-sulfobenzaldéhyde, l'aldéhyde protocatéchique, la vanilline, l'isovanilline, la méthylvanilline, le pipéronal, la phénylacétaldéhyde il s'est formé des colorants bleus analogues à celui de la benzaldéhyde.

Le comité se range à l'avis du rapporteur, et vote l'impression du pli au Bulletin.

ERRATUM

Le renvoi mis à la suite du nom de M. Fr. Weis [Etudes sur les enzymes....., n° de mars 1904, p. 161], et qui a disparu dans la mise en page doit être ainsi rétabli : (Thèse pour le doctorat ès sciences. Université de Copenhague, 28 nov. 1902, d'après un exemplaire gracieusement envoyé par l'auteur). Ajoutons que le travail *in extenso* a paru en français dans les « Comptes rendus des travaux du laboratoire de Carlsberg, à Copenhague », t. V, p. 133-285, avec 17 planches, et qu'il a été traduit en allemand dans le « Zeitschrift für das gesamte brauwesen », Munich 1903.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-HUITIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVIIIe — Ire PARTIE

Livraison 749 **MAI** **Année 1904**

UNE CRISE DANS LA SCIENCE

Par **M. Alfred Naquet**

Ancien sénateur.

M. Alfred Naquet, qui collabora jadis si brillamment au *Moniteur Scientifique* à l'époque où l'Ecole de Wurtz à la Faculté de médecine introduisait en France la théorie atomique malgré la Sorbonne et le Collège de France, n'a cessé de s'intéresser aux découvertes modernes : « Les articles si remarquables publiés par le *Moniteur Scientifique*, nous écrit-il (à propos de ce que nous avons donné sur la Radioactivité), et ceux de M. Gustave Lebon dans la *Revue Rose*, m'ont inspiré l'étude qui vient de paraître dans la *Revue d'Italie* (nos de mars et d'avril 1904). Je vous envoie ce Commentaire qui pourra, je pense, intéresser vos lecteurs. » Voici ce Commentaire où l'auteur a déployé les brillantes qualités de son esprit toujours jeune et précis. Dr G. Q.

I. — Science et religion.

La science traverse en ce moment une crise, à la suite de l'extraordinaire découverte du radium et des corps analogues. Les phénomènes nouveaux que l'on enregistre depuis quelques années dans les laboratoires semblent à ce point bouleverser les idées acquises, que certains savants en arrivent à la consternation. L'un d'entre eux disait l'autre jour à un ami à moi, qui me l'a rapporté : « Tout s'écroule, les principes fondamentaux de la science sont renversés, rien n'existe plus ».

Je veux dans cette étude examiner si, au cas même où les principes fondamentaux de la science seraient renversés, il y aurait lieu pour le philosophe de s'en affliger, et si, d'autre part, dans l'espèce, cet écroulement de toutes les idées admises est autre chose qu'une simple apparence. Les savants qui s'émeuvent des propriétes du radium nous montrent qu'ils ne se sont pas suffisamment pénétrés de la méthode scientifique, et que, dans leur sphère, ils sont animés de sentiments quasi-religieux.

La différence radicale qui existe entre la religion et la science ne consiste pas seulement en ce que celle-ci n'admet que ce qui repose sur des preuves tandis que celle-là se fonde exclusivement sur la révélation. Elle réside aussi dans la mobilité de la science opposée à l'immobilité de la religion. La religion ne peut pas changer, puisque ses affirmations échappent à toute démonstration rationnelle et ne s'appuient que sur la parole de Dieu. Vouloir apporter la moindre altération au dogme, c'est tout démolir. Lorsque l'abbé Loisy cherche à introduire dans sa foi l'idée d'évolution et de devenir, il ne travaille à rien moins qu'à l'effondrement du catholicisme, et la Cour de Rome le lui fait bien voir.

La science au contraire peut se modifier sans cesse, parce qu'elle n'accepte rien que sous bénéfice d'inventaire, et que les observations d'aujourd'hui peuvent être complétées ou contredites par celles de demain.

Il ne faudrait cependant pas conclure de là que rien ne soit acquis jamais et que l'édifice scientifique ne nous présente que l'instabilité absolue. Ce serait faire le jeu des religions, qui opposeraient leur idéal fixe au kaléidoscope que serait le nôtre ; ce serait permettre à M. Brunetière de proclamer la banqueroute de la science.

Quand nous parlons de la mobilité de la science, nous n'entendons aucunement par là que la vérité d'hier doive devenir l'erreur de demain.

Les vérités déduites de l'observation et de l'expérience sont acquises à jamais. Mais elles ne le

sont d'une manière absolue que dans les limites déterminées par les conditions dans lesquelles les recherches ont été opérées. Ce qui change, ce sont les systèmes métaphysiques qui se greffent sur les faits : ce sont les hypothèses plus ou moins plausibles, artifices de l'esprit destinés à guider le chercheur dans le labyrinthe des phénomènes innombrables offerts à son étude par la nature ; ce sont ces théories auxquelles le savant n'accorde en aucun cas de valeur intrinsèque et qu'il se réserve toujours d'abandonner comme un instrument inutile dès qu'il découvre des faits nouveaux en contradiction avec elles.

Je prends un exemple.

Les anciens voyaient le soleil, la lune et les étoiles se lever chaque jour à l'orient et se coucher à l'occident. Sur ces observations certaines, ils basaient une théorie fausse : ils admettaient que la terre est le centre de l'univers, qu'elle est immobile dans l'espace et que la voûte céleste tourne autour d'elle en 24 heures et une fraction.

Copernic, Galilée, Foucault ont définitivement établi — quoi qu'en puisse dire Drumont — que c'est la terre qui tourne sur elle-même. Mais le fait que notre position relative par rapport aux corps célestes subit une série de changements qui se reproduisent toutes les 24 heures reste exact. Les mesures mathémathiques du jour n'ont pas changé, non plus que celles de l'année, et les vérités astronomiques acquises sous les Ptolémées demeurent tout aussi incontestables aujourd'hui. Seulement, il s'y est ajouté des vérités nouvelles qui nous ont obligés à changer l'explication dont se contentaient nos pères.

Autre exemple.

Avant Lavoisier, la théorie qui régnait en chimie était celle du phlogistique imaginée par Stahl. Elle a suffi aux chimistes pendant un siècle.

D'après Stahl, les corps composés, tels que les oxydes de fer, de mercure, de calcium, de potassium..., auxquels on donnait alors le nom générique de *terres*, étaient considérés comme des corps simples ; par contre, le mercure, le fer, le calcium..., que nous savons aujourd'hui être des corps simples, ou, pour parler une langue plus exact, des corps que l'on n'a point encore réussi à décomposer, passaient pour composés.

On croyait le charbon formé en majeure partie d'une substance non encore isolée à l'état de pureté, à laquelle on donnait le nom de *phlogistique* ; et comme en chauffant le charbon avec certains oxydes on amène ceux-ci à l'état métallique, Stahl et ses élèves attribuaient au phlogistique contenu suivant eux dans le charbon, la faculté de s'unir à la *terre* avec laquelle on les mettait en contact, et de former le métal par cette combinaison.

Lavoisier renversa cet édifice. Il montra que le charbon, lorsqu'on le chauffe avec l'oxyde de fer, loin de s'unir à cette *terre* pour former un corps complexe, lui enlève au contraire de l'oxygène et en libère le métal. Celui-ci prend dès lors naissance non plus par l'addition d'un élément à un autre, mais par une soustraction. Le phénomène n'est plus un phénomène de combinaison, c'est un phénomène de décomposition.

Les travaux de Lavoisier jetèrent un tel désarroi parmi les savants de son époque, que l'un des plus illustres d'entre eux, celui-là même qui, le premier, avait découvert l'oxygène, Priestley, se refusa obstinément à adopter les idées nouvelles, et mourut bien des années plus tard en fervent impénitent de la théorie ancienne.

Lavoisier cependant n'avait en rien touché aux faits et s'était borné à renverser une hypothèse.

Les faits, quels étaient-ils ? La transformation de certains oxydes métalliques en métaux sous l'influence du charbon et de la chaleur. Or, cette transformation, loin d'être niée par le fondateur de la chimie positive, était rendue plus scientifique encore par l'explication qui en était fournie et qui reposait sur des expériences rigoureuses.

En outre, les prédécesseurs de Lavoisier avaient reconnu le dégagement de chaleur qui résulte de la combustion. De là à croire à une époque où le calorique passait pour un corps matériel, qu'il y avait perte de substance là où, au contraire, il y avait réunion d'éléments, il n'y avait qu'un pas, et il avait été vite franchi. L'emploi de la balance démontra l'erreur ; mais le phénomène resta vrai, et nous savons aujourd'hui que toute combinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur, et toute décomposition, d'une absorption égale d'énergie.

Un autre exemple encore.

Mariotte découvre que les gaz occupent, à température égale, un volume inversement proportionnel à la pression qu'ils supportent.

Plus tard, les physiciens reconnaissent que cette loi ne s'applique qu'aux gaz parfaits, et que c'est dès lors seulement une loi approchée, puisque tous les gaz étant liquéfiables sous une pression suffisante, tous perdent à un certain moment le caractère des gaz pour se rapprocher de celui des vapeurs.

Le principe donné d'abord pour absolu n'est plus vrai que dans de certaines limites de température et de pression variables d'un gaz à l'autre ; mais l'infaillibilité de la science n'a reçu aucune atteinte de cette correction. Les faits énoncés par Mariotte demeurent vrais dans les conditions où ils ont été observés. La loi découverte continue à s'appliquer aux gaz parfaits qui, seuls,

méritent le nom de gaz. Ce qui était acquis demeure acquis. Nos connaissances sur l'état gazeux se sont accrues. Voilà tout.

Ces considérations peuvent s'appliquer à la crise que traverse en ce moment la physique. Quand bien même toute notre synthèse s'effondrerait, cela ne toucherait en rien aux faits. Ici encore les vérités acquises demeureraient acquises, et nous n'aurions qu'à chercher à les coordonner dans une synthèse nouvelle. Mais en sommes-nous là et notre synthèse doit-elle être totalement abandonnée ou simplement élargie? C'est ce qu'il importe de rechercher avant tout.

II. — La radioactivité.

On a donné ce nom à la propriété que possèdent certaines substances, dites radio-actives, qui jouissent de la propriété d'émettre spontanément, sans rien avoir perdu de leur poids depuis qu'on les étudie, des radiations dont l'intensité ne semble pas s'affaiblir avec le temps. Au nombre de ces substances sont l'uranium, dont les propriétés ont été découvertes par Becquerel, le thorium, le radium dû aux recherches de M. et Mme Curie, le polonium et l'actinium. Le polonium, toutefois, diffère des quatre autres métaux que nous venons de citer. Sa radio-activité n'est pas spontanée ; elle est induite. Il la reçoit de l'un des quatre autres et la perd au bout de quelque temps, tandis que les autres ne la perdent jamais.

Une étude attentive a fait reconnaître en outre une profonde analogie entre cette radiation spontanée de certains métaux et celle qui prend naissance dans l'ampoule de Crookes, dont on se sert pour la production des rayons cathodiques et des rayons X.

Les rayons émis par le radium et les substances analogues rendent l'air conducteur de l'électricité, déchargent par suite les électroscopes, impressionnent les plaques photographiques, sont phosphorescents au point d'éclairer assez dans l'obscurité pour qu'on puisse lire, fournissent une quantité de chaleur très appréciable, et déterminent des escarres, de vraies brûlures très lentes à guérir, sur les tissus organiques avec lesquels on les met en contact, propriété que la médecine cherche en ce moment à utiliser pour le traitement du cancer.

Ces rayons, en outre de ceux qui sont lumineux ou calorifiques, et que nous classons à part, sont de trois espèces différentes. On arrive à les séparer au moyen d'un puissant électro-aimant qui dévie les uns et n'exerce aucune action sur les autres.

De ces trois espèces de rayons obscurs, les uns sont chargés d'électricité négative et sont identiques à ceux que Crookes a nommés *rayons cathodiques*; d'autres, chargés d'électricité positive, paraissent répondre à ceux qui se produisent dans les tubes de Goldstein, et que cet expérimentateur a désignés sous le nom allemand de *Canalstrahlen*. Enfin, les troisièmes sont identiques aux rayons X.

La radiation électro-négative obtenue au moyen du radium, tout comme celle qu'avait observée Crookes dans ses ampoules, paraît formée de projectiles véritables lancés avec une vitesse voisine de celle de la lumière.

Les rayons positifs seraient formés de projectiles plus gros dénommés *ions*.

Crookes avait d'abord attribué les rayons négatifs produits dans son ampoule à des molécules gazeuses qui seraient *chassées comme dans une danse électrique de la cathode et projetées contre les parois du tube*.

Il se trompait sur ce point. Ce ne sont pas des molécules gazeuses qui viennent ainsi bombarder les parois de l'appareil. Ce sont des particules de mille à deux mille fois plus petites que l'atome d'hydrogène. Elles ont reçu le nom d'*électrons*, de *corpuscules* ou *d'atomes d'électricité*. Celui d'*électrons* est le plus usité.

Ces corpuscules n'ont jusqu'ici pas pu être pesés ; mais s'ils n'ont pas de poids, ils ont certainement une masse. Ils paraissent provenir de la dissociation des atomes de la cathode. Dans les expériences faites avec le tube de Crookes on n'a jamais pu, toutefois, remonter des électrons à l'atome qui les a engendrés ni à un atome quelconque.

Avec les émanations du radium et des métaux analogues, les choses se passent d'une manière un peu différente.

L'émanation du radium peut être traitée comme un gaz. Elle se dissout dans l'eau, à laquelle elle communique des propriétés radioactives. On peut la condenser dans un tube en forme d'U refroidi par immersion dans de l'air liquide, et l'en extraire au moyen d'une pompe de Töpfler. On réussit à la distiller d'un tube dans un autre en aidant à son déplacement au moyen d'un autre gaz. Son passage de place en place dans des tubes de verre peut être suivi à l'œil dans l'obscurité par suite de la phosphorescence qu'elle détermine, et sa luminosité qui augmente par la compression, diminue par le refroidissement et la dilatation.

A côté de ces propriétés qui rapprochent l'émanation des corps radio-actifs des autres gaz, et particulièrement de ceux de la famille de l'Argon, il faut enregistrer certains autres caractères qui l'en éloignent et sembleraient devoir la faire considérer comme un premier degré de la substance impondérable.

Comme les électrons de Crookes, elle paraît posséder une masse et n'avoir pas de poids. En

outre, bien qu'on puisse la conserver pendant un temps assez long dans des tubes scellés à la lampe, elle finit par s'en échapper. Elle n'est donc que difficilement coërcible.

Ces différences entre l'émanation du radium et les gaz peuvent, il est vrai, n'être dues qu'à l'imperfection des instruments dont nous disposons. Si nous ne pouvons pas la peser, c'est, peut-être, uniquement parce que nos balances ne sont pas assez sensibles ; si elle n'est pas indéfiniment coërcible, il y a lieu de considérer que tous les gaz n'ont pas le même pouvoir osmotique, et que l'on pourrait à la rigueur concevoir une substance gazeuse assez subtile pour passer à travers les pores du verre, comme l'hydrogène passe à travers les enveloppes vernissées des aérostats.

Mais voici où l'émanation du radium se présente avec des caractères vraiment propres. Il semble qu'elle soit susceptible de résoudre le problème de la synthèse atomique.

III. — Dissociation et synthèse atomique.

Il paraît établi que l'uranium et le thorium, en même temps qu'ils émanent des radiations, donnent chacun naissance à un élément nouveau, l'uranium X et le thorium X, qui, à moins qu'on n'en admette l'existence préalable dans l'uranium ou le thorium primitif, doit nécessairement résulter de la décomposition de l'atome de ces métaux.

En outre, dans un travail que publient les *Chemical News* et que reproduit le *Moniteur scientifique* (1). MM. William Ramsay et Frédéric Soddy ont reconnu au moyen des raies spectrales que, dans l'émanation du radium, il se forme, au bout de quelques jours, un élément qui ne s'y trouvait pas d'abord : l'hélium, ce qui indiquerait à la fois une dissociation et une synthèse atomiques.

Dans un autre article (2), où tout ce que l'on connaît à cette heure sur la radioactivité se trouve condensé, le Dr Köthner émet l'opinion que, contrairement à ce qui était enseigné jusqu'à ce jour sur l'insécabilité, l'indestructibilité, l'éternité de l'atome confondu avec la matière, l'atome est probablement un édifice complexe, quelque chose comme une molécule d'un degré inférieur ; qu'il semble susceptible de se créer et de se détruire ; qu'en un mot le grand œuvre des alchimistes, la transmutation des éléments paraît entrer dans la science.

IV. — Lois de la conservation de la matière et de l'énergie.

Ces faits ont paru et paraissent encore aller à la traverse des théories les mieux établies, aussi bien en ce qui concerne la matière qu'en ce qui concerne l'énergie.

La chimie, depuis Lavoisier, repose sur ce principe que la matière — et par ce mot on a entendu exclusivement jusqu'à ce jour la matière pondérable — ne se crée ni ne se perd. La balance prouve — dans la limite de la sensibilité de cet instrument — que lorsqu'on met en réaction plusieurs substances, la somme de leur poids se retrouve sans changement dans celle des produits auxquels ils donnent naissance.

Que l'on prenne, je suppose, 36,5 gr. d'acide chlorhydrique et 56 grammes de potasse, en tout 92,5 gr. Il se produira 74,5 gr. de chlorure de potassium et 18 grammes d'eau, soit encore pour le tout 92,50 gr. Les sommes sont égales. Les atomes matériels se sont groupés autrement; mais il n'y a eu ni diminution ni augmentation du poids de la masse totale.

A l'époque où Lavoisier énonçait ce principe, on considérait encore la chaleur, la lumière, l'électricité, comme autant de substances corporelles quoique dénuées de pesanteur, et on leur donnait, à cause de leur extrême subtilité, le nom de fluides, auquel on ajoutait l'épithète *impondérable*. La chaleur, la lumière, l'électricité constituaient autant de *fluides impondérables* distincts.

Au cours du XIXe siècle, il a été démontré que les effets de ces prétendus fluides ne sont que le résultat de vibrations variées transmises par une substance qui remplit les espaces interplanétaires et les interstices atomiques de tous les corps, substance à laquelle on donne le nom d'Ether. Cette substance est-elle impondérable, c'est-à-dire soustraite aux lois de la pesanteur ? ou est-elle seulement impondérée ? Rationnellement, les deux sont possibles. Une substance incoërcible, passant à travers les corps les plus compacts comme l'eau à travers un crible, ne pourrait pas être pesée quoiqu'elle fût douée de pesanteur. Nous ne pèserions pas de l'eau dans une passoire. Mais une série d'autres raisons que nous ne pouvons point analyser ici, et qui ne nous convainquent pas tout à fait, portent la plupart des physiciens à admettre que l'éther est réellement impondérable, qu'il n'obéit pas aux lois de la gravitation universelle.

Quoi qu'il en soit, on a reconnu que les mouvements vibratoires de l'éther sont susceptibles de se transformer les uns dans les autres selon des proportions strictement mathématiques, et la loi de la conservation de l'énergie a pris place dans la science à côté de celle de la conservation de la matière.

Enfin, la chimie repose aussi sur la loi des combinaisons définies et des équivalents qui supposent la permanence de l'atome.

(1) Le *Moniteur Scientifique*, livraison de février 1904. — (2) *Id.*, 82.

Les savants s'étaient habitués à dormir sur cet oreiller commode et douillet.

La nature entière reposait sur le dualisme de deux entités, énergie et matière, représentée chacune par une quantité constante dans l'infini, et la matière se trouvait composée d'atomes insécables, inaltérables, increés, éternels.

Il y avait bien quelques philosophes — j'étais du nombre — qui se refusaient à admettre ce dualisme. A leurs yeux, matière et énergie ne faisaient qu'un. Sans doute ils continuaient à les classer dans des compartiments distincts ; mais uniquement à cause de l'imperfection de notre esprit qui ne peut jamais embrasser dans leur ensemble toutes les facettes des choses, et qui est forcé d'établir des distinctions artificielles là où la nature n'en fait pas. Ces philosophes reconnaissaient d'ailleurs de bonne grâce que leur hypothèse dépassait l'expérience et appartenait au domaine de la métaphysique.

Or voici que les métaux radio-actifs viennent, comme une grenouille dans une mare, jeter le trouble dans ces conceptions si simples, si séduisantes et qui semblaient défier l'avenir.

Que devient l'indestructibilité de la matière si l'atome se dissocie, soit pour se transformer en d'autres atomes différents des premiers, soit pour se résoudre en *ions* et en *électrons*, c'est-à-dire en corpuscules intermédiaires entre le pondérable et l'impondérable ? et que devient secondairement la théorie atomique dont l'inaltérabilité de l'atome est la base et dont les chimistes auraient bien de la peine à se passer ?

Enfin, que faut-il penser de la loi de la conservation de l'énergie, si un métal peut indéfiniment émaner de la force sans jamais perdre de son poids ?

On se fera une idée de la grandeur du problème par ces quelques lignes qui terminent un mémoire de M. P. Curie, dont le *Moniteur* de Quesneville [1] renferme un très long extrait.

Ce résumé rapide des recherches sur la radioactivité suffit pour montrer l'importance du mouvement scientifique qui a été provoqué par l'étude de ce phénomène (la radioactivité). Les résultats obtenus sont de nature à modifier les idées que l'on pouvait avoir sur l'invariabilité de l'atome, sur la conservation de la matière et la conservation de l'énergie, sur la nature de la masse des corps et de l'énergie répandue dans l'espace. *Les questions les plus fondamentales de la science sont donc remises en discussion.* En dehors de l'intérêt théorique dont ils sont l'objet, les phénomènes de radio-activité donnent de nouveaux moyens d'action au physicien, au chimiste, au physiologiste et au médecin.

Que faut-il penser de tout ceci ? Etudions d'abord la question au point de vue de la conservation de l'énergie, et, afin de pouvoir nous prononcer, commençons par examiner les diverses explications qui ont été tentées de la radioactivité.

D'après une première hypothèse, basée sur le fait que le radium ne perd rien de son poids en émettant des radiations, ce métal et ceux qui se comportent de la même manière seraient de simples transformateurs d'énergie. Un diapason mis en mouvement par une vibration de l'atmosphère qui n'est pas la sienne donne, lorsqu'il est ébranlé, sa note propre ; de même le radium absorberait dans le milieu ambiant certaines formes de l'énergie encore inconnues de nous et les transmuterait en lumière, en chaleur, en radiation obscure non calorifique, nous les restituant sous des formes que nous connaissons.

D'après une seconde hypothèse, émanée de M. et Mme Curie, le radium serait constitué par des atomes en formation, chacun de ces atomes serait une nébuleuse non encore éteinte qui se contracterait, et l'énergie émise serait la conséquence de cette contraction. M. et Mme Curie ajoutent qu'on conçoit que l'énergie ainsi dégagée soit considérable, puisque, malgré toutes les forces dont nous disposons, nous n'avons pas encore pu faire l'opération inverse : désagréger les atomes.

Enfin, selon une troisième hypothèse, le radium serait un corps simple qui se transformerait en atomes moins gros. La production de l'hélium est citée à l'appui de cette dernière manière de voir ; mais l'argument ne paraît pas exact si, comme l'affirment MM. Ramsay et Soddy, l'hélium n'est pas directement contenu dans l'émanation du radium et n'y prend naissance qu'au bout d'un certain temps.

Quelle que soit celle de ces trois explications que l'on adopte, la loi de la conservation de l'énergie est sauvée.

On connaît depuis longtemps des éléments qui présentent plusieurs états allotropiques — tels le soufre — et qui passent de l'un à l'autre, soit en absorbant, soit en dégageant du calorique. Ainsi le soufre jaune octaédrique se transforme en soufre mou lorsque, chauffé aux environs de 500°, il est refroidi brusquement ; et le soufre mou abandonné à lui même retourne au bout de quelques jours à l'état cristallin octaédrique en dégageant le calorique qu'il avait absorbé.

Si le radium était un métal en voie d'évolution, le phénomène serait identique à celui que l'on observe dans la conversion du soufre mou en soufre dur. La seule différence consisterait en ce que ce phénomène aurait ici pour siège l'atome au lieu de la molécule, et qu'au lieu de s'effectuer en trois ou quatre jours, la transformation exigerait des périodes de temps considérables.

(1) *Moniteur scientifique*, loc. cit., **1904**, 111.

Je m'étais arrêté moi-même à cette manière de voir, et comme, si elle est exacte, c'est vers le baryum qu'évolue le radium, je m'étais demandé si l'on ne pourrait pas transformer le baryum en radium par une méthode analogue à celle au moyen de laquelle on convertit le soufre dur en soufre mou. Je proposais qu'on chauffât du baryum au four électrique à la plus haute température dont nous puissions disposer, et qu'on l'immergeât ensuite tout d'un coup dans l'air liquide. M. Laisant, auquel j'avais communiqué cette idée, s'en est ouvert à M. Curie, qui n'a pas cru devoir y donner suite.

D'apres la première des trois hypothèses précédentes la radiation serait indéfinie, tandis que, selon les deux autres, elle serait appelée à prendre fin à un moment donné. D'autre part, la première et la deuxième écartent toute idée de perte de poids, tandis qu'il y en aurait une si c'était la troisième qui fût exacte, mais une perte qui se trouverait compensée par l'hélium formé.

Il serait donc possible de faire un choix entre elles, si l'on pouvait dès aujourd'hui répondre avec certitude à ces deux questions : 1° le radium perd-il de son poids en émanant de l'énergie ? 2° cette émanation est-elle limitée ou non dans le temps ?

Malheureusement, les quelques années qui se sont écoulées depuis que la radioactivité est connue ne sont pas suffisantes pour qu'on soit en mesure de rien affirmer, ni relativement à la durée de la radiation, ni relativement à la permanence ou à la variation du poids.

Si, au lieu d'opérer sur quelques grammes de radium, les savants avaient travaillé sur des kilogrammes de ce métal, et si nous avions par devers nous une observation continuée pendant un siècle, nous serions en mesure de nous prononcer avec un degré assez élevé de certitude ; en l'état, nous ne le pouvons pas.

A côté des explications que nous venons d'analyser, il faut placer celle de M. Gustave Lebon.

Suivant ce dernier, l'émanation du radium serait due à la dissociation de ses atomes. L'atome matériel deviendrait atome d'éther impondérable, en passant par les phases successives d'*électrons* et d'atomes de rayons de Roentgen, et dans cette dissociation une quantité d'énergie énorme deviendrait libre. M. Lebon donne une évaluation approximative de cette énergie en disant qu'un gramme d'hydrogène, en se dissociant de la sorte, permettrait d'effectuer la traction d'un train de vingt wagons et de lui faire faire quatre fois et demie le tour du globe.

Cette dernière hypothèse tient actuellement un peu du roman. Elle peut cependant fort bien être la vraie, et je me déclare très entraîné vers elle. Mais je dois reconnaître qu'avec elle la loi de la conservation de l'énergie paraîtrait à première vue plus atteinte. Ce n'est cependant là qu'une illusion. A mieux examiner les choses, on s'aperçoit bien vite qu'il n'en est rien.

Si nous commençons à entrevoir les conditions dans lesquelles les atomes se détruisent, nous sommes encore loin de pouvoir préjuger en rien les conditions dans lesquelles ils se forment. Toutefois, si M. Gustave Lebon avait vu juste, nous devrions supposer qu'en se formant dans l'espace infini, ils emmagasinent une somme énorme d'énergie susceptible de redevenir libre par leur destruction. Il n'y aurait pas création, mais emmagasinement d'énergie.

Lord Kelvin a soutenu que l'idée de la condensation sans travail d'un gaz qui, une fois condensé, renfermerait cependant une somme d'énergie plus ou moins forte, n'est pas en opposition avec les principes qui régissent la physique. On pourrait peut-être étendre sa démonstration aux condensations de l'éther dans les petits mondes que nous appelons des atomes.

Peut-être même, étant donné que nous ignorons ce qu'est la matière et ce qu'est l'énergie, serait-il possible d'admettre que l'entité force et l'entité matière inerte ne constituent en dernière analyse qu'une entité unique. Suivant l'expression — un peu vague il faut le reconnaître — de M. Gustave Lebon, l'atome serait simplement alors de l'énergie condensée, de l'énergie solidifiée.

Nous voici rassurés sur le principe de la conservation de l'énergie. Les expériences sur la radioactivité ne nous obligent point, de ce côté tout au moins, à redouter ce terrible *ex nihilo nihil*, qui est en contradiction avec la nature même de notre entendement, et dont la négation rentre pour nous plutôt dans la classe des catégories logiques que dans celle des vérités expérimentales.

En est-il autrement en ce qui concerne la loi de la conservation de la matière ?

Sans doute le principe de Lavoisier subit une atteinte ; mais cette atteinte est plus apparente que réelle. En réalité, loin d'être renversé, le principe s'élargit. Au lieu de s'appliquer exclusivement à la matière pondérable, il s'applique à l'ensemble de la substance universelle, pondérable ou non.

L'atome n'est plus éternel. Mais la particule éthérée, en tout points identique à elle-même, dont l'atome est formé est éternelle.

Nous ne prétendons pas que le principe de Lavoisier soit faussé lorsque nous voyons, dans le monde de la matière pesante, la cellule animale ou végétale se créer au détriment du minéral et y retourner.

Pourquoi serions-nous plus étonnés de voir l'atome, cette cellule de la substance pondérable, revenir à son origine éthérée ?

Ceci nous oblige, il est vrai, à admettre la complexité et la divisibilité de l'atome. Mais cette complexité et cette divisibilité sont depuis longtemps soupçonnées.

En 1868, dans mon livre « Religion, propriété, famille » (1), je m'exprimais ainsi sur ce sujet :

. . . .

Enfin il reste à se demander si les atomes eux-mêmes constituent le dernier degré de division possible de la matière, ou s'ils sont formés d'autres particules plus petites et indivisibles. Certainement, cette question est loin de pouvoir être résolue avec le même degré de probabilité que celles qui précèdent. Il me paraît probable, toutefois, que les atomes sont formés par l'agglomération d'une quantité considérable de parties infiniment petites et indivisibles, que j'appellerai, avec M. Graham, *ultimates.*

. . . .

Cette dernière manière de voir est assez généralement admise. Dernièrement, M. Graham, dans des spéculations sur la constitution de la matière, admettait l'existence de molécules physiques, formées d'atomes chimiques, constitués eux-mêmes par des particules indivisibles qu'il nomme ultimates.

M. Graham suppose que toutes les ultimates sont identiques comme substance, mais qu'elles jouissent de mouvements vibratoires qui déterminent la nature du corps qu'elles forment. Cette dernière conception, tout en se fondant sur l'idée de l'unité de substance, montre combien doit être difficile la transmutation des corps simples. On ne pourrait en effet la réaliser qu'en modifiant le mouvement vibratoire des ultimates d'un corps donné, et cette modification nous est impossible, puisque, jusqu'ici du moins, nous ne possédons aucun moyen d'agir sur ces ultimates.

Depuis les travaux de Graham, l'analyse spectrale est venue apporter un puissant appui à ces idées. Je demande à mes lecteurs la permission de me citer encore. Dans un article que j'ai publié dans la *Revue Franco-Allemande* de juin 1901, j'écrivais :

La supposition de Graham, jusqu'à ce jour purement métaphysique, vient de recevoir un commencement de preuve : cette preuve résulte d'une récente étude astronomique de M. Jansen.

Le savant astronome avait observé l'apparition, au milieu de la constellation de Persée, d'une étoile qui, d'invisible qu'elle était d'abord, s'est élevée au rang de première grandeur, pour décroître ensuite, et qui finira probablement par s'éteindre tout à fait.

Voulant expliquer ces phénomènes assez fréquents dans le ciel, M. Jansen en a recherché la cause dans la composition des soleils.

Le spectroscope appliqué à l'étude de notre soleil y accuse l'existence de la plupart des corps qui existent sur la terre, et, parmi eux, de l'hydrogène. Mais il n'y accuse pas la présence de l'oxygène.

Il est cependant inadmissible, si la terre et les autres planètes sont, ainsi que tout concourt à le faire croire, des morceaux détachés du soleil, que l'astre central soit dépourvu d'un élément aussi abondant ailleurs que l'oxygène.

Mais tout s'expliquerait avec l'hypothèse de Graham.

Dans la nébuleuse primitive, la matière serait à l'état de division dernière, d'ultimates. Puis, à mesure que les astres qui s'en dégagent se refroidiraient, les ultimates arriveraient à s'unir, à se grouper ; et successivement, selon leur stabilité, les divers atomes élémentaires prendraient naissance. C'est ainsi que se seraient formés les corps simples sur la terre. C'est ainsi encore qu'ils auraient commencé à se former dans le soleil, et que la présence de l'hydrogène pourrait y être constatée. Mais, moins stable, l'oxygène n'y existerait encore qu'en puissance, dans les ultimates appelés à le constituer un jour.

Que l'astre vienne à se refroidir, l'oxygène se produira à son tour, et pour peu que la température s'abaisse encore et atteigne le degré où la molécule d'eau peut subsister, une combinaison s'opèrera entre l'hydrogène et l'oxygène. Un embrasement aura lieu, et le soleil presqu'obscur se rallumera soudain pour briller d'un éclat nouveau, mais éphémère. Tel serait le cas de l'étoile rallumée dans la constellation de Persée, et prête à s'éteindre une seconde fois pour retomber dans l'éternelle nuit.

L'existence des ultimates prenant une consistance nouvelle par suite des observations de M. Jansen, on peut se demander si, à ce dernier degré de division, la matière ne constitue pas cette substance universelle, matrice commune de l'univers appelée aujourd'hui *Ether*, à laquelle la métaphysique hindoue avait donné les noms d'*Acasa* et de *Mulaprakriti*, et dont la condensation aurait donné naissance à tous les corps perçus par nos sens.

Graham n'est d'ailleurs pas le seul maître chez qui j'aie puisé l'idée de la complexité et de la divisibilité des atomes. Les chimistes les plus illustres se sont toujours refusés à opposer un *non possumus* théorique à l'hypothèse de la transmutation des éléments. Dumas le déclare formellement dans ses principes de philosophie chimique, et Balard partageait le même sentiment.

Ce nom de Balard tombé sous ma plume me rappelle même une anecdote que mes lecteurs, à cause de son caractère plaisant, me pardonneront d'introduire ici, quoi qu'elle soit un simple hors-d'œuvre.

M. Guillemin, aujourd'hui décédé, alors professeur agrégé de physique à la Faculté de médecine de Paris, subissait en 1866 ou 1867 à la Sorbonne son examen final de doctorat ès-sciences. Il avait présenté une thèse de physique et devait répondre sur des questions de chimie au nombre desquelles l'allotropie et l'isomérie.

M. Balard et M. Despretz faisaient partie du jury d'examen.

Le premier posa cette question : « Les phénomènes d'allotropie ne porteraient-ils pas à envisager la transmutation des éléments comme possible ? ».

---

(1) 1re édition, page 38, 3e alinéa.

— Je ne sais, répondit le candidat, on n'a jamais fait de l'or, mais rien ne prouve que le problème de sa fabrication artificielle ne puisse pas être résolu un jour.

Et comme M. Balard acquiesçait, M. Despretz, résolument hostile à l'idée de la complexité des atomes, protesta avec véhémence. Il s'ensuivit une discussion assez serrée entre les deux professeurs, au cours de laquelle M. Despretz émit ce singulier argument :

— Tenez ! C'est comme si vous prétendiez qu'un jour le soleil s'éteindra.

— Je le prétends nettement, riposta M. Balard.

Alors, sous l'impression d'une émotion réelle, le vieux professeur de physique se leva, fit le tour de son fauteuil, s'accouda sur le dossier, et prononça lentement les paroles suivantes :

— « Eh bien ! je n'hésite pas à le déclarer : Si jamais le soleil s'éteint, ce sera déplorable ».

Inutile d'ajouter qu'un fou rire s'empara de l'auditoire.

L'indivisibilité de l'atome n'a donc jamais été un dogme scientifique ; l'opinion contraire a toujours été envisagée par les savants comme représentant une hypothèse plausible, et les expériences qui tendent à la vérifier n'ont aucunement lieu de nous troubler. Elles ne nous acculent pas le moins du monde à l'idée de la création *ex nihilo*, et la découverte de la radioactivité laisse debout aussi bien le principe de la conservation de la matière que celui de la conservation de l'énergie, à la condition d'étendre à l'éther le nom de matière. C'est là une simple affaire de mots.

V. — Théorie atomique.

Mais il faut bien reconnaître que les deux principes sont sauvés aux dépens de l'intégrité de la théorie atomique.

Dans le long et intéressant mémoire que nous avons déjà cité [1], M. le docteur Paul Köthner s'émeut de la nécessité qui s'impose à lui de sacrifier cette hypothèse qui lui est chère. Mais il accepte résolument le sacrifice.

Nous pourrions, dit-il, nous contenter ainsi, par impossible, de nous attrister sur les débris de l'hypothèse atomique, sans faire l'expérience de produire un remplaçant pour le disparu.

Nous chercherons à réédifier l'édifice atomique, seulement avec la différence que nous emploierons maintenant un autre matériel. Nos atomes sont brisés, mais nous avons produit les électrons de leurs débris. Ceux-ci seront nos pierres de l'édifice.

L'hypothèse présentée comme rigoureuse que les atomes sont les complexes, à poids égaux, des électrons, ne fera tomber dans la pratique ni l'indivisibilité relative des atomes, ni l'inaltérabilité de leurs propriétés chimiques. Les atomes demeurent relativement insécables, par rapport aux molécules qui sont divisibles. Celles-ci peuvent être réduites en leurs éléments par des réactifs chimiques, tandis que par les mêmes moyens chimiques actuellement connus, les atomes ne le sont pas. Si maintenant, en dernière analyse, les atomes sont divisibles ou non, cela est sans conséquence pour le chimiste ; il lui suffit que, lorsqu'il le sait, ils se comportent comme un tout indivisible dans les réactions et les déterminations.

Mais comment cela s'accorde-t-il avec la prétendue diminution de leur masse par suite de leur destruction régulière ? — Nous passons sur cette difficulté. Il a été montré qu'il faut un milliard d'années pour que, dans l'atome d'uranium, le plus destructible, on constate une perte de 1 milligramme par gramme. Nous sommes donc hors d'état de nous rendre compte de changements aussi faibles dans le poids relatif de l'atome. Et avec cette perte de poids ira de même la variation présumée de ses propriétés. Comme, avec nos moyens, nous ne pourrons vérifier ni l'un ni l'autre, ces modifications n'auront pour nous aucun intérêt pratique.

Pour le chimiste, son hypothèse atomique tirée de faits innombrables restera aussi longtemps le même moyen indispensable, jusqu'à ce que, avec l'aide de ses méthodes de travail, il puisse dévoiler chaque contradiction avec le principe de l'énergie qui pourrait être provoquée par l'action de la matière radioactive.

Nous arrivons enfin à cette remarquable conclusion : *que l'hypothèse atomique, dans sa forme originelle, est théoriquement attaquable, quoiqu'elle puisse pratiquement conserver sa valeur pendant encore fort longtemps.*

M. Köthner va peut-être un peu loin en admettant que l'atome d'uranium a besoin d'un milliard d'années pour perdre un millième de son poids. Ces chiffres n'ont rien de rigoureux. Ils ont été contestés, et d'autres savants les ont réduits à quelques années.

Mais la dissociation atomique fût-elle instantanée, que cela ne porterait aucune atteinte, selon nous, à la théorie qui sert en ce moment de base à la chimie.

Nous n'avons jamais vu l'atome de radium ou d'uranium, mais bien les agglomérations atomiques et moléculaires constituant ces métaux. C'est par suite sur le corps même que nous constatons la décomposition, et non sur la particule atomique dont il se compose.

Comparons maintenant ceci avec ce qui se passe dans les édifices moléculaires.

Lorsque je soumets de l'eau à l'action d'un courant électrique, il se dégage de l'hydrogène et de l'oxygène jusqu'à épuisement du liquide.

(1) *Moniteur scientifique, loc. cit.*

En concluons-nous que toutes les molécules d'eau se décomposent à la fois? et en tirons-nous cette conséquence que la formule de l'eau doit être fausse?

En aucune manière.

Nous admettons que les molécules se décomposent les unes après les autres, et que jusqu'au moment où leur dissociation a lieu, chacune d'elles conserve sa composition intégrale.

Pourquoi ne raisonnerions-nous pas de même pour les atomes?

Pourquoi n'admettrions-nous pas que les atomes d'uranium ou de radium se décomposent successivement, et que tous ceux que la décomposition n'a pas atteints conservent leur poids normal?

S'il en est ainsi, rien dans les phénomènes dont nous parlons n'est plus pour nous étonner.

La chimie demeure intacte. Nos édifices moléculaires restent ce qu'ils sont. Seulement, ils sont construits avec des matériaux destructibles au lieu de l'être avec des matériaux éternels. Nos palais ne changent pas de caractère parce que les pierres de taille dont ils sont formés, et qui sont leurs atomes architecturaux, sont susceptibles d'être réduites en poussière.

Voilà donc le philosophe rassuré. La radioactivité ne nous oblige point à admettre le mouvement perpétuel. Mais, par contre, elle nous apporte, sinon encore la solution d'un des plus passionnants problèmes qui se posent à l'intelligence humaine, du moins l'espérance que cette solution n'est plus qu'une question de temps.

VI. — La vie et la mort des corps sidéraux.

Suivant la théorie de Laplace, aujourd'hui généralement acceptée, les corps célestes prennent naissance dans l'espace par une condensation matérielle dont la cause nous est inconnue.

Il se forme ainsi d'immenses nuages cosmiques. Ces nuages — ou, pour employer le langage de l'Astronomie, ces nébuleuses — se divisent en des myriades de gigantesques étoiles, qui, à leur tour, par l'effet de leur mouvement giratoire et de la force centrifuge qui en résulte, projettent, dans l'espace, des corps sidéraux plus petits qu'elles et appelés à graviter autour d'elles. D'où les planètes qui tournent d'un mouvement rythmique, et à nos yeux en apparence éternel, autour des soleils centraux. Par suite de leur petit volume, les planètes se refroidissent les premières, s'encroûtent, et développent la vie à leur surface.

Mais fatalement une heure arrive — en vertu du principe de la conservation de l'énergie, — où les soleils s'éteignent à leur tour, ainsi que nous en avons vu un exemple dans l'observation de Jansen citée plus haut, laissant tout le système sidéral dont ils sont le centre dans le froid, dans la mort, dans la nuit.

C'est ici que s'élève une inconnue énorme.

A la date du 12 décembre 1897, j'écrivais de Londres à Camille Flammarion, à propos de son livre *Stella*, une longue lettre demeurée inédite, dont je détache le passage suivant :

. . . .

Vous comparez le ciel à une forêt, les astres à des arbres qui naissent et qui meurent. Moi aussi, je suis frappé de cette analogie. Il y a cependant un point que je ne puis éclaircir.

Les êtres vivants, végétaux ou animaux, sont formés de substances organiques incomplètement brûlées. La vie — comme les phénomènes de putréfaction qui suivent la mort — les réduit en leurs éléments minéraux, que la lumière solaire ramène, au moyen de sa radiation chimique agissant sur la chlorophyle des plantes, à l'état de combinaisons organiques. Le circulus se continue ainsi d'une manière indéfinie.

Mais les astres?

Composés de matière pondérable, ils semblent provenir de la condensation de la substance impondérable, de l'éther.

Mais, lorsqu'ils meurent, que deviennent-ils?

Nous n'avons jamais vu le retour du pondérable à l'impondérable. La chimie tout entière est même fondée sur cette loi, qu'un tel retour n'a pas lieu; car, s'il avait lieu, adieu les équations chimiques : les deux groupes matériels dont les symboles constituent les deux termes de l'équation, ne seraient plus égaux en poids, lorsqu'au cours d'une réaction, une partie de la matière pondérable aurait été convertie en éther.

Et cependant, si les astres naissent et meurent, malgré la durée de la lune — durée considérable relativement à nous, mais qui ne représente qu'un instant dans l'éternité — on ne peut pas supposer que leurs cadavres demeurés intacts roulent éternellement dans l'espace.

Il n'est guère plus admissible que l'éther dans sa totalité doive se transformer en matière inerte pour celle-ci en arriver finalement à s'agglomérer sur un point au centre de l'univers, ce qui serait, pardonnez-moi cette expression osée, la mort de l'infini.

Les corps sidéraux doivent donc, selon toutes les probabilités, rentrer à la longue dans le grand réservoir d'où sortiront d'autres nébuleuses, d'autres soleils, d'autres planètes, d'autres lunes.

Mais comment s'opère ce retour? Avez-vous des vues là-dessus, ou pensez-vous que nous devions renoncer à jamais à nous rendre compte de ce point fondamental de la vie universelle?

Camille Flammarion ne m'a pas répondu, et pour cause. Pas plus que moi, il ne soupçonnait la solution du problème. Eh bien! cette solution, nous sommes peut-être près de la tenir.

Si les découvertes de Becquerel, de M. et Mme Curie, de Crookes, de Rœntgen, de Ramsay, de Locquier, de Soddy, de Gustave Lebon, etc... se vérifient, nous commençons à entrevoir l'explication du mystère.

Dans la lettre à Flammarion que je viens de citer, on aura remarqué cette affirmation : « Nous n'avons jamais vu le retour du pondérable à l'impondérable ».

Or cette affirmation cesse d'être vraie; et ce retour prend place dans la science. Loin de porter le désarroi et le trouble dans les esprits, les travaux récents sur la radioactivité donnent à nos connaissances une amplitude qu'on n'aurait même pas pu supposer auparavant. Elles montrent à nos yeux les univers étoilés comme constituant la plus admirable, la plus grandiose, la plus magique des unités. Elles font de nos systèmes scientifiques un tout complet qui, bien mieux que par le passé, s'oppose aux conceptions étroites, mesquines et étouffantes que nous offrent les religions.

Il est un point cependant que je trouve embarrassant, surtout si je me rallie à l'hypothèse de M. Gustave Lebon, la plus séduisante de toutes.

En chimie, nous observons que les corps composés se forment en dégageant de l'énergie, et ne peuvent se détruire que si on leur rend cette énergie devenue libre au moment où la combinaison s'est effectuée.

Il existe, il est vrai, des corps, les corps explosifs, qui, au lieu de dégager de la chaleur en se formant, en dégagent en se détruisant. Le phénomène, à première vue, semble inverse du précédent. Mais une interprétation ingénieuse et fondée sur des faits certains a permis de faire rentrer l'exception dans la règle générale.

Les éléments libres — ou mieux, dits libres — paraissent avoir une molécule composée de plusieurs atomes. Les molécules de l'oxygène, de l'hydrogène, du chlore en renfermeraient deux ; celles de l'arsenic et du phosphore en contiendraient quatre.

Si maintenant nous prenons un composé résultant de la combinaison du chlore et de l'oxygène — l'acide chlorique, par exemple — et que nous le réduisions en ses éléments, comment les choses vont-elles se passer ?

L'atome de chlore se séparera des atomes d'oxygène et cette séparation entraînera une certaine dépense d'énergie. Mais, aussitôt libérés, les atomes de chlore s'uniront entre eux deux à deux pour constituer une molécule de chlore libre, et les atomes d'oxygène naissant se combineront également entre eux pour produire des molécules d'oxygène libre. Ces deux combinaisons entraîneront naturellement un dégagement d'énergie.

Si la chaleur devenue libre par le fait de la combinaison du chlore et de l'oxygène avec eux-mêmes est supérieure à celle qu'absorbe l'acide chlorique en se scindant dans ses éléments constituants, la différence sera positive, et la destruction de l'acide chlorique s'accompagnera d'une production de chaleur. En somme, nous n'apercevons et nous ne mesurons que la différence entre deux phénomènes dont les effets se compensent en partie.

Une conséquence découle de cette théorie.

Les corps étant d'autant plus stables qu'ils émettent un plus grand nombre de calories en se constituant, si l'acide chlorique émet de la chaleur en se détruisant au lieu d'en absorber, c'est que le chlore et l'oxygène ont respectivement plus d'affinité pour eux-mêmes qu'ils n'en ont l'un pour l'autre.

S'il en est ainsi, les forces qui sollicitent le chlore et l'oxygène à s'unir entre eux agissent dans le sens de la destruction de l'acide chlorique. Ce corps doit, dès lors, être explosible.

L'expérience démontre qu'il l'est en effet. Les substances qui dégagent de la chaleur en se décomposant, ou, comme on les appelle, les substances exothermiques, sont toutes explosibles.

Si les vues de M. Martin et de M. Gustave Lebon sont exactes ; si les atomes dégagent de l'énergie en se dissociant, ils sont exothermiques, et, par analogie, ils devraient être excessivement instables.

Or, c'est, au contraire, ce qu'il y a de plus stable dans l'univers.

Il y a là une contradiction inquiétante. Il ne faudrait cependant pas attacher à cette difficulté plus d'importance qu'elle n'en a.

Toutes les fois que de grands systèmes scientifiques ont surgi, il s'est rencontré des difficultés de cet ordre. Leurs auteurs ne s'en sont pas préoccupés. Ne doutant pas qu'elles ne trouvassent un jour leur explication, ils ont vu là des inconnues qu'ils ont laissé à l'avenir le soin de dégager. Si Newton et ses successeurs s'étaient laissé arrêter par les perturbations qu'ils observaient, la loi de la gravitation universelle n'aurait jamais été formulée.

J'estime que nous devons agir de même, que nous ne devons pas nous laisser influencer par la difficulté qui se présente à notre esprit du fait du caractère exothermique des atomes. Aussi, ce que je ressens pour ma part à la suite des dernières découvertes, ce n'est pas l'impression pénible de l'homme qui voit s'écrouler l'édifice de ses croyances ; c'est la joie intense du savant et du philosophe qui assiste, comme au théâtre, à un lever du rideau, et dont l'horizon s'illumine soudain.

REVUE DE PHOTOGRAPHIE

Par **M. A. Granger.**

I. — Développateurs.

Lithium-carbamide. — Le lithium-carbamide a été proposé comme succédané des alcalis par A. Süss. Dans le révélateur à l'Edinol il donne de bons résultats. Ce corps a une action énergique, comparable à celle de la soude caustique, mais il est exempt des inconvénients de cet alcali.

Amidoacétate de sodium. — Ce sel $CH^2(AzH^2)COONa$ peut servir également au remplacement des alcalis dans les révélateurs organiques. En remplaçant dans le révélateur au pyrogallol et à la potasse l'alcali par la moitié de son poids d'amidoacétate de sodium, on obtient un développateur puissant et rapide.

Le *Pinakol-P* des *Farbwerke vormals Meister Lucius et Brüning*, à Hœchst, est une solution concentrée de révélateur ainsi constitué. Le *Pinakosalz-N* est une solution à 20 % de ce sel de sodium qui peut entrer dans la composition de développateurs énergiques à base de produits phénoliques.

Adurol-Métol. — Hauff indique le mélange d'adurol et de métol comme formant un révélateur plus énergique que la combinaison métol-hydroquinone. Il prépare ainsi ce révélateur combiné.

Eau	1000 grammes
Métol	12 »
Adurol	40 »

Après dissolution on ajoute successivement :

Sulfite de sodium anhydre	150 grammes
Carbonate de potassium	200 »
Bromure de potassium	2 »

Pyrogallol. — L'emploi du pyrogallol a été déjà préconisé de nombreuses fois. Au lieu de s'en servir avec de l'acétone seule, ce qui nécessite le concours de grandes quantités de substances, on opère comme le recommande Lebreton. On ajoute à 80 centimètres cubes d'une solution à 3 % de sulfite de sodium une petite cuillerée de pyrogallol, puis 2 gouttes d'ammoniaque. Si l'on a à développer une glace surexposée, ce bain suffit amplement, l'image vient vite, et l'on peut modérer avec quelques gouttes de bromure de potassium à 10 %. A la fin du développement on ajoute encore 2 gouttes d'ammoniaque. Avec la surexposition, l'acétone n'est donc pas nécessaire dans ce mode opératoire. Au contraire, si l'image vient trop lentement, on fait une addition de 2 à 3 gouttes d'ammoniaque et, si cette opération est sans effet, ce qui indique une sous-exposition, on procède à l'introduction d'acétone par 5 ou 6 gouttes. L'acétone est ajoutée en quantités d'autant plus fortes que l'exposition est plus faible.

II. — Procédés négatifs.

Supports. — Le celluloïd a des inconvénients pour la fabrication des pellicules rigides, mais on continue les essais avec les diverses substances qui en sont les succédanés et, d'après les progrès accomplis, on est à même d'espérer que d'ici peu de temps la solution du problème devant amener le remplacement du verre par un support plus léger et moins fragile, sera trouvée d'une manière satisfaisante.

Les viscoses de la *Société Lumière*, les plaques rigides de l'*Aktiengesellschaft für Anilin Fabrikation*, les pellicules *Hélios*, les *Kodoid* de la *Société Eastman* donnent des résultats très satisfaisants dont les amateurs devraient chercher avec plus d'empressement à se rendre compte. En voyage, la suppression du verre est appréciable, tant au point de vue du poids que de la résistance au choc. Jusqu'au 13 × 18 inclusivement, on est à même de se servir de préparations qui ne laissent rien à désirer quand on sait les employer.

Plaques auto-révélatrices. — On a cherché déjà maintes fois à préparer des plaques auto-révélatrices et des brevets ont été pris dans ce sens. La maison Bayer, une maison de Vienne, a même lancé dans le commerce des plaques de ce genre que l'on développe par simple immersion dans une solution d'alcali et de sulfite alcalin. M. Reiss [1] de son côté a publié le résultat de tentatives intéressantes que nous allons résumer.

(1) *Bull. Soc. franç. Phot.*, **1903**, 273.

Le principe de la méthode est d'immerger une plaque préparée dans la solution d'un révélateur ; c'est l'hydroquinone qui semble être le meilleur corps réducteur pour ce genre d'opération. Comme substance conservatrice, c'est l'acétone sulfitée de Bayer d'Elberfeld qui a donné les résultats les plus satisfaisants.

On fait une solution de :

Eau	100 grammes
Hydroquinone	1 »
Acétone sulfitée	10 cent. cubes

Dans ce mélange on trempe alors une plaque Lumière, étiquette bleue, pendant 2 minutes, et l'on sèche. Cette opération fait perdre à la plaque de sa sensibilité, elle la réduit à moitié environ. Le développement s'effectue avec du carbonate de sodium à 3 %. L'image vient lentement, mais vigoureusement avec un grain très fin. On n'a pas constaté de tendance au voile ; l'argent a une teinte brunâtre et les ombres sont transparentes. Le relief est prononcé.

On peut conserver à la plaque sensible presque toute sa sensibilité en diminuant la dose du corps conservateur, l'acétone sulfitée, de moitié.

III. — Procédés positifs.

Développement a l'or des papiers aristotypes. — Homolka [1] a indiqué comme révélateur de l'image latente produite sur des papiers gélatinés aux chlorure et bromure d'argent une solution à 1/1000 de chlorure d'or, additionnée d'acide phosphorique. Après insolation pendant 15 à 20 secondes à la lumière du jour, on immerge l'épreuve pendant 2 à 3 heures dans ce bain ; l'image vient avec une coloration bleu violet.

Papier au sélénium. — M. Szigeti [2] ayant eu à sa disposition d'assez grandes quantités de sélénium provenant de la *Brassoer Schwefelsaurefabrik*, a pu étudier un très grand nombre de composés séléniés au point de vue photographique. Il est arrivé à obtenir une image par contact en utilisant la réduction d'un sel ferrique en sel ferreux et en se servant de ce dernier composé pour réduire à son tour l'anhydride sélénieux à l'état de sélénium. Comme sel de fer il emploie une solution d'oxalate, comme celle que l'on utilise en platinotypie ; le sélénium est pris à l'état d'acide sélénieux en solution concentrée.

Pour l'usage on utilise un mélange de 2 parties de solution de sel de fer, et 1 partie de solution sélénieuse, dont on enduit un papier que l'on sèche ensuite à 80°. Vient-on à insoler cette préparation sous un négatif, il se développe une image faiblement visible que l'on développe avec une solution d'oxalate de potassium, lave avec de l'acide chlorhydrique dilué pour la fixer, et sèche sur une plaque de fer chaude. L'image obtenue est jaune rouge. L'addition de chloroplatinite de potassium à la liqueur sensible permet d'obtenir des nuances allant du brun au brun-chocolat.

Papier aux sels de fer. — On prépare les solutions suivantes :

Sulfate ferrique	10 grammes	dissous chacun dans 100 centimètres cubes d'eau
Acide tartrique	10 »	
Gélatine	10 »	

On mélange les trois liqueurs et l'on ajoute au tout 20 grammes de chlorure ferrique. Cette composition est posée sur papier, puis insolée. On révèle avec le développateur :

Acide gallique	4 grammes
Acide oxalique	1 »
Eau	500 »

Pour les papiers destinés à la kallitypie [3], Namias a indiqué le processus suivant, qui repose sur la transformation du chlorure ferrique en oxalate ferreux et sur l'action de ce dernier sur une solution d'azotate d'argent.

On recouvre un papier bien encollé de la composition :

Chlorure ferrique	20 grammes
Acide oxalique	18 »
Gélatine	5 »
Eau	100 »

(1) *Photographische Korrespondenz*, **1903**, 452.
(2) *Photographische Industrie*, **1903**, 248.
(3) *Photographische Industrie*, **1903**, 335.
(4) *Chemische Industrie*, **1904**, 99.

Le papier est vite séché. Après insolation on développe avec une solution d'azotate d'argent ; l'image formée par l'oxalate ferreux se transforme alors en une image constituée par de l'argent précipité. Une solution ammoniacale à 2 °/₀ de sel d'argent convient très bien comme révélateur. Une fois l'image apparue, on passe l'épreuve dans l'acide oxalique à 8 °/₀ qui enlève le sel de fer en excès et dégage les blancs. On rince à l'eau, fixe avec une solution à 5 °/₀ d'hyposulfite ou à 10 °/₀ de sulfite de sodium et lave définitivement.

Si l'on veut modifier le ton par virage on peut passer l'épreuve dans un bain d'or ou de platine.

Papier au platine. — Von Hübl [1] indique pour l'obtention de tons sépia une formule que nous allons reproduire. Le papier est sensibilisé avec trois solutions mélangées dans les rapports :

Solution normale de fer	8 parties
Solution de platine	4 »
Solution de citrate de mercure	1 à 4 »

La solution normale de fer se prépare en dissolvant, dans 100 centimètres cubes d'eau, 20 grammes d'oxalate ferrique et ajoutant 1 à 2 grammes d'acide oxalique. La liqueur de platine est une solution de 5 grammes de chloroplatinite de potassium dans 30 centimètres cubes d'eau. Quant au citrate de mercure on l'obtient en chauffant :

Eau	20 grammes
Oxyde jaune de mercure	10 »
Acide citrique	50 »

jusqu'à ce que le liquide devienne clair, puis filtrant.

On insole, puis développe avec :

Oxalate de potassium	120 à 150 parties
Acide oxalique	10 »
Eau	1000 »

Les épreuves doivent séjourner au moins 5 minutes dans le développement, sans cela elles baissent dans le bain de lavage que l'on fait avec de l'eau acidulée, renfermant 10 grammes d'acide chlorhydrique par litre. Il faut laisser séjourner les épreuves 30 minutes dans le bain et bien les laver.

On pourra ajouter, pour assurer la pureté des blancs, un peu de citrate ou d'oxalate d'ammonium et un peu de chloroplatinite de sodium ou de chromate de potassium pour obtenir la vigueur des contrastes.

Le papier au platine est ordinairement préparé sur papier mat. Avec une couche brillante, le papier au platine devient apte au tirage d'épreuves de négatifs qui viendraient mal sur une surface mate. On peut obtenir de bons résultats en opérant avec un papier gélatiné [2]. Sur une feuille de papier posée sur une plaque de verre, on coule une solution de gélatine à 5 °/₀ ; le papier à gros grains pour le dessin et l'aquarelle est très propre à former un support convenable.

La solution sensibilisatrice pour tons noirs est formée de :

Solution de fer	4 cent. cubes
Solution de chloroplatinite de potassium à 1 pour 6	1,5 »

A 50 centimètres cubes de solution d'oxalate de potassium à 25 °/₀, on ajoute 2 centimètres cubes de liqueur de platine.

Pour les épreuves de grand format on fixe le papier sur une planche pour le développement, et on passe à la surface un pinceau ou une éponge imprégnée de révélateur.

On peut obtenir des tons bruns en introduisant soit dans la liqueur sensibilisatrice, soit dans le développement, des sels de mercure. Von Hübl a indiqué, pour fabriquer les papiers au platine gélatiné, des formules qui diffèrent un peu des recettes données plus haut. La liqueur sensibilisatrice est formée

Solution de fer	20 cent. cubes
Solution de chloroplatinite de potassium	8 »
Solution de citrate de mercure à 1/30	5 »
Solution d'acide citrique à 50 °/₀	5 »

Pour obtenir la solution de citrate de mercure dans le rapport indiqué, on modifie un peu le processus indiqué plus haut et l'on chauffe jusqu'à dissolution :

Eau	90 grammes
Oxyde jaune de mercure	3 »
Acide citrique	20 »

(1) *Bull. Soc. franç. Phot.*, **1904**, 47.
(2) *Phot. Korrespondenz*, **1903**, 351.

Si l'on diminue la quantité de citrate de mercure, on modifie le ton brun vers la teinte sépia. Le développement s'opère avec :

Eau	1000 grammes
Oxalate de potassium	200 »
Acide citrique	10 »

Comme il reste après développement de la liqueur sensible adhérente au papier, il est important de laver soigneusement les épreuves dans un endroit peu éclairé, afin d'éviter que les blancs ne se teintent en jaune.

L'aspect du papier varie suivant le mode de dessication suivi. Mis au séchoir, il donne des épreuves brillantes, séché lentement à l'air il prend un éclat mat. Le développement à chaud favorise l'obtention d'une surface brillante.

Papier a émulsion au chlorocitrate d'argent. — Valenta [1] donne les indications suivantes pour l'obtention de papiers à la celloïdine, virant également à l'or et au platine, et présentant une surface mate. On prépare d'abord les solutions :

A	Collodion à 3 %	750 cent. cubes	
B	Acide citrique en poudre	18 grammes	On chauffe jusqu'à dissolution et ajoute après 0,7 gr. de chlorure de calcium anhydre dissous dans 5 centimètres cubes d'un mélange à parties égales d'alcool et glycérine.
	Alcool chaud	30 c. cubes	
C	Azotate d'argent en poudre dissous dans la quantité suffisante d'ammoniaque	2,5 à 3 grammes	
	Alcool	20 cent. cubes	
D	Azotate d'argent dissous à chaud dans le minimum d'eau	15 grammes	Employer à chaud.
	Alcool	70 »	
E	Ether	120 cent. cubes	

On versé B dans A, puis introduit dans l'obscurité dans la liqueur C en agitant. Le tout est versé dans D, et finalement on ajoute l'éther.

On coule cette émulsion sur papier mat ou brillant. Le papier frais est rapide, environ 2 1/2 à 3 fois plus actif que le papier albuminé. Les épreuves sur papier à la celloïdine sont traitées dans un virage au borax tout comme le papier albuminé ; leur caractère les rapproche des épreuves à l'albumine.

Avec un fixateur à 10 % le ton de l'épreuve est sépia, après lavage et séchage. Sur papier mat cette tonalité ressort très bien.

Avec un bain vireur au platine contenant :

Chloroplatinite de potassium	1 gramme
Eau	600 cent. cubes
Acide phosphorique liquide de D. 1,12	15 »

les épreuves présentent le caractère des épreuves au platine brun-noir. Un traitement antérieur au bain d'or boracique donne, suivant les durées respectives du virage à l'or et au platine, des tons variant du brun noir au noir bleu.

Les *Elberfelder Farbwerken* ont breveté en France [2] l'emploi d'une émulsion au chlorocitrate applicable aux dérivés de l'acétylcellulose. D'après le brevet on fait les solutions :

A	Eau	40 grammes
	Chlorure de nickel	1,5 »
	Chlorure de magnésium	3 »
B	Azotate d'argent	20 grammes
	Eau	40 »
	Alcool	60 »
C	Acide citrique	10 grammes
	Eau	40 »
	Alcool	60 »

On ajoute C à B, puis on ajoute le mélange à la liqueur A préalablement incorporée à 1 litre de solution cellulosique alcoolique.

(1) *Chemische Industrie*, **1904**, 117.
(2) Brevet français, 526, 466, **1902**.

IV. — Fixage.

On a déjà donné beaucoup d'explications concernant les réactions qui accompagnent le fixage des épreuves et les accidents qui peuvent se produire au cours de cette opération. M. Reiss (1) est revenu sur cette question, et voici selon lui comment se passe le fixage et comment il faut l'effectuer.

Le bromure d'argent au contact de la solution d'hyposulfite passe, comme on le sait, à l'état d'hyposulfite d'argent qui forme avec l'hyposulfite de sodium en excès un sel double soluble $Ag^2S^2O^3\ 2Na^2S^2O^3$. Il est donc nécessaire pour amener l'élimination du sel d'argent en excès de procéder avec de l'hyposulfite en grande quantité et de laisser la plaque dans le bain le temps voulu pour éviter d'abandonner dans la gélatine des traces de sel insoluble, amenant dans la suite le jaunissement du cliché. Il est indispensable de laver à grande eau, tant pour éliminer l'hyposulfite de sodium en excès que l'hyposulfite sodico-argentique.

L'hyposulfite en solution est peu stable, la présence de révélateur dans le bain de fixage accélère cette instabilité, surtout si le révélateur est alcalin. Le cliché sort alors du bain avec une coloration dichroïque (verte sous lumière réfléchie et rougeâtre par transparence). Cette coloration peut provenir aussi bien d'un dépôt de soufre dans la gélatine que de la formation d'une combinaison organique sulfurée insoluble.

La stabilité du bain est augmentée quand on acidule légèrement. En outre de leur bonne conservation ces bains acides décolorent la gélatine teinte par des révélateurs organiques et durcissent la gélatine, en évitant le tannage à l'alun. Un bain de fixage acide doit colorer franchement en rouge le tournesol bleu. C'est à la présence d'acide sulfureux libre que ce bain de fixage doit ses propriétés, il faut donc conserver toujours la liqueur dans des flacons bien bouchés.

Les formules sont très variées, M. Reiss recommande celle-ci.

A	Hyposulfite de sodium	250 grammes	B	Sulfite de sodium	250 grammes
	Eau	1000 »		Acide sulfurique	60 »
				Eau	1000 »

Pour l'usage on ajoute à A 60 centimètres cubes de B.

L'addition de l'acide favorise le tannage comme nous l'avons fait remarquer. L'emploi de l'alun qui donne de bons résultats est évité presque toujours en opérant ainsi. L'alunage ne doit se faire quand on est obligé d'y procéder que séparément, après fixage et lavage. L'introduction de l'alun dans le bain de fixage est plein d'inconvénients : il provoque une précipitation de soufre (ce qui oblige à attendre de 12 à 24 heures pour son dépôt), qui nécessite un filtrage. L'emploi d'un bain aluné dès sa préparation expose à un dépôt de soufre dans la gélatine, qui amène la détérioration de l'image. En outre si l'alun agit en même temps que le fixateur la gélatine est trop durcie et se lave mal, ce qui rend difficile l'élimination de l'hyposulfite, Cette manière de procéder n'est donc à recommander que lorsqu'elle est inévitable.

Avec la formaline on a des précautions analogues à observer ; son addition au bain de fixage amène les mêmes troubles.

Les opinions diffèrent beaucoup en ce qui concerne l'influence de la lumière pendant le fixage. Pour l'auteur l'action principale de la lumière est de ralentir le fixage. Le phénomène se passe en deux temps : 1° formation du sel $Ag^2S^2O^3$, $Na^2S^2O^3$ insoluble ; 2° formation du sel $Ag^2S^2O^3$, $2\,Na^2S^2O^3$ soluble. Sous l'influence des rayons solaires la deuxième phase est retardée et, la transformation du bromure d'argent en sel soluble ne se produisant pas immédiatement, il y a le temps pour qu'une décomposition partielle du sel d'argent ait lieu. Il se forme alors une couche très fine d'argent qui est la cause du voile dichroïque.

V. — Virages.

Virage au cuivre. — D'après Menke (2) les épreuves au platine se virent bien dans le bain composé avec les quatre solutions :

A	Eau	140 grammes	B	Eau	140 grammes
	Sulfate de cuivre	7 »		Cyanure rouge	5 »
C	Solution saturée de citrate de potassium		D	Eau	50 grammes
				Sulfocyanure de potassium	5 »

On ajoute D à 24 centimètres cubes de C, et l'on mêle avec B et A.

(1) *Bull. Soc. franc. Phot.*. **1903**, 457.
(2) *Photographische Mitteilungen*, **1903**, 302.

Burroughs Wellcome de Londres ont mis dans le commerce des tablettes qu'il suffit de dissoudre dans l'eau pour former un vireur des épreuves sur papier au bromure d'argent. Le bain ainsi constitué correspond à celui que nous indiquons.

A	Citrate de potassium	100 grammes	
	Eau	1000 »	
B	Cyanure rouge	10 grammes	
	Eau	100 »	
C	Sulfate de cuivre	10 grammes	
	Eau	100 »	

On mêle pour l'usage :

Solution A	600 cent. cubes
» B	70 »
» C	80 »

Virages au platine. — Nos lecteurs ont pu constater que dans la plupart des formules de virage au platine on fait usage de chloroplatinite de potassium et d'acide phosphorique. M. R. Namias s'élève contre cette habitude de rendre le bain acide par un corps qui ne présente aucun avantage sur les autres acides usuels et qui offre, en plus quelques inconvénients. Un bain acidifié par l'acide phosphorique a une tendance à donner des dépôts jaunes sur les papiers gélatinés ; le bain est rapidement mis hors d'usage par la formation de ce précipité. L'acide phosphorique de plus n'est pas un réducteur, facilitant par suite le dépôt du platine. Il est plus avantageux de composer un bain de virage sans acide phosphorique ; la formule (1) ci-dessous réussit bien.

Eau distillée	1000 grammes
Chloroplatinite de potassium	1 »
Acide chlorhydrique pur	5 »
Acide oxalique cristallisé	10 »

Ce bain se montre plus actif que celui à l'acide de phosphorique, le virage est rapide et l'on n'a pas à craindre de tâches jaunes.

Virages colorés pour épreuves au gélatino-bromure. — Il circule un très grand nombre de formules de virage pour obtenir des tons colorés pour les épreuves tirées sur papier au bromure et la plupart donnent des résultats satisfaisants. Une restriction doit être faite en ce qui concerne les tons verts ; leur obtention est difficile. Un bon moyen d'après M. Namias (2) c'est d'opérer un virage en deux bains ; d'abord on passe l'épreuve dans un bain de cyanure rouge à 5 %, puis lorsqu'elle est blanchie on la plonge dans un second bain renfermant un sel de vanadium.

Eau	2500 grammes
Acide chlorhydrique pur	25 »
Chlorure d'ammonium	25 »
Chlorure de vanadium	10 »
Perchlorure de fer	12 »

Pour faire cette solution l'auteur recommande de dissoudre d'abord le sel de vanadium dans un peu d'eau chaude, d'ajouter l'acide chlorhydrique, puis le reste des ingrédients et enfin d'étendre d'eau.

Les diapositives que l'on tire en vue de projections sont obtenues avec des plaques soit à tons noirs, soit à tons chauds. Ces dernières offrent une assez grande latitude au point de vue des teintes obtenues, mais elles se conservent moins bien que les premières. Il est possible toutefois de varier la tonalité des épreuves tirées avec les plaques à tons noirs. M. Molteni (3) a donné quelques recettes qui sont d'un emploi facile.

Nous laisserons de côté l'utilisation des poses prolongées en développant avec un révélateur dilué, chacun sait que par ce moyen on arrive à des tonalités tirant sur le rouge brun. Le révélateur à employer dans ce cas est un révélateur à alcali caustique.

Voici les traitements que l'on peut faire suivre à une épreuve noire pour en modifier la couleur

(*a*) On trempe l'épreuve dans une solution acide de bichlorure de mercure :

Bichlorure de mercure	4 grammes
Acide chlorhydrique	1 »
Eau	100 »

dans laquelle la plaque blanchit. On lave à fond et sèche, puis on expose au soleil pendant une heure et l'on plonge dans l'hyposulfite. L'épreuve jaunit et prend une teinte brune.

(*b*) Le virage à l'uranium dont nous parlons à propos des renforçateurs est tout indiqué pour les tons rouges.

(1) *Bull. Soc. franc. Phot.*, **1903**, 441.
(2) *Bull. Soc. franc. Phot.*, **1903**, 440.
(3) *Bull. Soc. franc. Phot.*, **1903**, 350.

(*c*) La sulfuration soit par immersion dans un sulfure alcalin, soit par exposition aux émanations du sulfure d'ammonium peut s'employer avec succès. Les épreuves ainsi modifiées sont durables. S'il se produit un voile blanchâtre, ce qui indiquerait une trop longue fumigation, on le dissout dans l'hyposulfite de sodium.

(*d*) On traite l'image par l'une des deux solutions :

A	Eau distillée	100 grammes
	Bichromate de potassium	2 »
	Acide chlorhydrique	1 »
B	Eau distillée	100 grammes
	Chlorure de sodium	3 »
	Chlorure de cuivre	1 »

La plaque blanchit par suite de la formation de chlorure d'argent; on l'expose alors à la lumière du jour où elle prend les teintes des papiers pour tirage au châssis-presse. On diminue le temps de pose en développant après insolation.

VI. — Virages-fixateurs.

Virage-fixage au platine [1].— Les épreuves sur papier gélatiné au chlorure d'argent prennent un ton agréable pendant le fixage dans un bain ainsi composé :

Hyposulfite de sodium	100 grammes
Azotate de plomb	12 »
Alun	12 »
Formiate de sodium	4 »
Acide formique	6 »

On dissout chacun des ingrédients dans le moins d'eau chaude possible et on complète, après mélange des solutions, avec de l'eau de manière à amener le tout à 1 000 centimètres cubes. Ce bain est abandonné à lui-même pendant 24 heures, puis filtré. On ajoute alors 0,2 gr. à 0,4 gr. de chloroplatinite de potassium.

Virage-fixage au palladium. — Mercier a indiqué un bain analogue à base de chlorure de palladium qui donne des colorations allant du brun chaud au noir foncé. Ce bain doit être acide pour éviter le jaunissement des blancs.

On peut employer les deux compositions suivantes :

A	Eau	1000 grammes
	Acide citrique	5 »
	Sel marin	2 »
	Chlorure double de palladium et de potassium	1 »
B	Eau	1500 grammes
	Acide citrique	5 »
	Molybdate d'ammonium	5 »
	Chlorure double de palladium et de potassium	0,5 »

Virage a l'or. — On obtient un bon virage avec un bain renfermant de l'acétate d'aluminium [2].

Eau	1000 grammes
Hyposulfite de sodium	105 »
Acétate d'aluminium en solution à 8 %	250 cent. cubes
Solution de chlorure d'or à 10 %	100 »

Un virage renfermant du tungstène donne des tons rouge brique. On le compose ainsi :

Tungstate de sodium	18 grammes
Sulfocyanure d'ammonium	30 »
Hyposulfite de sodium	290 »
Eau	960 »

A cette solution on ajoute 1,5 p. de chlorure d'or dissous dans 190 parties d'eau.

Pour la préparation de papier virant automatiquement dans le bain virofixateur à l'or, Bauer emploie l'or fulminant résultant de l'action de l'ammoniaque sur le chlorure d'or [3]. L'émulsion employée est à base de chlorocitrate d'argent dans du collodion. En faisant usage d'émulsion au chlorure d'argent dans la gélatine, les tons sont bleus si l'on se sert, après fort tirage, de la solution :

Eau	1000 grammes
Chlorure d'or	1,3 »
Bicarbonate de sodium	30 »

Les épreuves sont lavées avant virage dans l'eau de Seltz. Lüttke [4] a breveté l'emploi du sulfate d'or pour la préparation des émulsions virant automatiquement.

(1) *The amateur photographer*, **1903**, 160.
(2) *Photographical News*, **1903**, 446.
(3) *Photographische Industrie*, **1903**, 428.
(4) Brevet américain 722238, **1903**.

VII. — Affaiblisseurs.

Pinakolsalz. — La solution indiquée plus haut comme succédané des alcalis dans les révélateurs peut s'employer aussi comme affaiblisseur. On ajoute à 100 centimètres cubes de *Pinakolsalz* une solution de 5 grammes de cyanure rouge et l'on étend le tout de 5 à 10 fois son volume d'eau. La descente est rapide. Le bain s'utilise jusqu'à épuisement.

VIII. — Renforçateurs.

Renforcateur a l'uranium. — Dans les bains utilisés dans la pratique on introduit une quantité d'acide acétique qui peut aller jusqu'à 10 et 20 %. Cette addition a pour but de prévenir tout voile ; elle exerce malheureusement une influence fâcheuse sur la gélatine. Les bains ordinaires donnent difficilement des blancs ; il est indispensable de ne les employer qu'avec des épreuves exemptes de tout voile. En substituant à l'acide acétique des acides organiques, comme les acides tartrique, oxalique ou citrique, ces inconvénients sont supprimés d'après M. Bunel (1).

Le mélange des solutions de ferricyanure de potassium et d'azotate d'uranium, en présence ou en l'absence de l'acide acétique, provoque la formation d'une coloration prononcée, suivie du dépôt d'un précipité rouge brun. On peut supposer qu'il s'est produit du ferricyanure d'uranium, sel instable qui se décompose spontanément. En introduisant une plaque photographique dans un semblable bain, il se produit :

1° Du ferrocyanure d'argent et du ferrocyanure de potassium au contact de l'argent réduit avec le ferricyanure;

$$4\,FeCy^6K^3 + 4\,Ag = 3\,FeCy^6K^4 + FeCy^6Ag^4.$$

2° Du ferrocyanure d'uranyle et de l'azotate de potassium par double échange entre l'azotate d'uranyle et le ferrocyanure de potassium ;

$$FeCy^6K^4 + 2\,(AzO^3)^2UO^2 = FeCy^6(UO^2)^2 + 4\,AzO^3K.$$

3° Du ferrocyanure d'uranyle et du ferrocyanure d'argent par l'action du ferricyanure d'uranyle sur l'argent.

Cette dernière réaction est la cause du voile : le ferrocyanure d'uranyle, instable, est réduit par l'argent du cliché et le voile d'argent le plus léger se trouve remplacé par un voile rouge opaque. Si pendant le traitement on n'a pas le soin de tenir le bain en mouvement, la précipitation mécanique du ferrocyanure d'uranyle à la surface de la plaque vient ajouter son effet nuisible à cette réaction.

Quand dans le bain on a ajouté l'uranium sous forme de chlorure ou que l'on a additionné le mélange de chlorure de sodium en grande quantité, la réaction supplémentaire suivante intervient.

$$FeCy^6Ag^4 + 2\,UO^2Cl^2 = FeCy^6(UO^2)^2 + 4\,AgCl.$$

En faisant le mélange des solutions d'uranium et de ferri-cyanure en présence d'une quantité suffisante d'acide citrique, oxalique ou tartrique, il ne se produit pas de coloration sensible si la solution de ferricyanure est fraîche. La liqueur ne se trouble pas et laisse déposer, après exposition à la lumière, un précipité rouge alors que le liquide surnageant conserve ses propriétés renforçatrices. L'effet de l'acide tartrique est de laisser s'effectuer les deux premières réactions et d'empêcher la troisième. Le renforcement peut donc s'effectuer, mais le voile ne se produit pas.

La présence de sels alcalins en quantité suffisante vient changer totalement la marche du phénomène en empêchant la précipitation du ferrocyanure d'uranium. Une solution qui renfermerait 10 % de citrate de sodium ne renforce plus les clichés, au contraire elle les affaiblit ; le ferricyanure qui est en solution fournit la première réaction et blanchit la plaque.

Le mieux est d'employer pour faire ces solutions les acides citrique ou oxalique.

	I	II
Eau	100 grammes	100 grammes
Acide citrique	2,5 »	—
Acide oxalique	—	1,5 »
Azotate d'uranium	1 »	1 »
Ferricyanure de potassium	0,8 »	0,8 »

L'acide tartrique n'est pas d'un emploi commode en pratique à cause de la précipitation de tartrate acide de potassium.

On plonge dans le bain les clichés ou les papiers bien lavés. Le virage se fait lentement ; on arrête au point désiré et on lave dans une eau acidifiée par l'acide critique ou l'acide oxalique. La solution peut servir plusieurs fois, elle se conserve relativement bien à l'abri de la lumière.

(1) *Bull. Soc. franc. Phot* , **1903**, 303.

Pour atténuer un renforcement trop violent on peut se servir de chlorure de zinc à 10 % qui agit comme affaiblisseur.

IX. — Photochimie.

Destruction de l'image latente par les sels métalliques. — M. Reiss (1) a étudié spécialement l'action de sels tels que le sulfate de cuivre et l'azotate d'uranium sur l'image latente.

Si l'on plonge dans une solution de sulfate de cuivre à 7 % une glace surexposée, on voit, après lavage pour éliminer le sel métallique, que le développement se fait incomplètement. Seules les grandes lumières viennent faiblement et le reste du cliché devient gris. L'azotate d'uranium en solution à 1 % agit d'une manière analogue mais son action est moins intense. Une solution plus concentrée attaque la gélatine.

Avec le sulfate de fer à 10 % on n'a observé qu'un affaiblissement.

Renversement des images photographiques par surexposition. — M. Davanne (2) propose po r expliquer ce phénomène la théorie suivante : « Le mouvement chimique ou physique imprimé par la lumière à l'agent sensible se porte de la molécule d'argent à la molécule organique : cette première réaction donne l'image dite *négative* ; par continuation de l'action lumineuse, ce mouvement repasse de la molécule organique à la molécule argentique, d'où annulation du premier résultat et renversement de l'image négative en image positive. C'est une variante des expériences de Bayard et Poitevin, l'état modifié de la molécule organique venant remplacer l'action de l'iodure de potassium, et, par une action lumineuse de plus en plus prolongée, le cycle de ces ren versements successifs recommence en devenant de plus en plus long pour arriver à l'inertie.

Si ce mouvement rencontre un réactif qui l'absorbe, la plaque sensible pourra supporter sans renversement une action lumineuse infiniment plus prolongée : tel est le cas des plaques dites intensives qui sont préparées par M. Mercier ».

Inversion de l'image sous-posée par sur-développement lent. — L'inversion de l'image par surexposition est un fait bien connu. M. Guébhard (3) signale un phénomène inverse tout aussi intéressant c'est l'inversion d'une image sous-posée par un développement lent prolongé. Les expériences furent faites avec des plaques lentes de Jougla. Le modèle choisi était une affiche en noir et couleurs sur blanc et l'on posait avec une ouverture *f*/64 en faisant varier la pose dans de grandes limites de 10 secondes à 45 minutes.

Le développement fut effectué avec un bain faible qui contenait :

Eau	1000 grammes
Sulfite de sodium anhydre	3 »
Pyrogallol	1 »
Carbonate de sodium	3 »

Ce bain fut essayé successivement au tiers et au triple de sa concentration, avec des durées allant de 10 à 45 heures.

Les résultats des expériences ont montré que l'inversion commençait toujours par la partie la moins impressionnée, qu'elle procédait souvent par rougissement des blancs. Avec le bain précédent un cliché qui donnait, au bout de 2 heures, un négatif à point était après 6 heures a demi-inversé. Pour l'auteur il semble qu'il y ait possibilité de tirer de là un mode d'atténuation des contrastes des clichés en poussant l'action révélatrice jusqu'au moment où les blancs commencent à foncer et les noirs à baisser.

X. — Photographie des couleurs.

La *Société française de photographie* avait institué un concours d'épreuves (4) obtenues par le procédé Lippmann. Le seul concurrent, M. Goddé, a envoyé de très belles épreuves particulièrement réussies ; voici quelques renseignements sur le mode opératoire qu'il a suivi.

Comme émulsion l'auteur indique qu'il a employé celle préconisée par Lippmann. Avant l'emploi, les glaces émulsionnées sont immergées pendant 10 à 15 secondes dans le bain 1 ou bien pendant 60 secondes dans le bain 2.

1	Alcool	40 cent. cubes	2	Azotate d'argent fondu en solution aqueuse à 1 %	3 cent. cubes
	Azotate d'argent en solution aqueuse à 10 %	0,6 »		Ammoniaque de D. 0,96	1 »
	Acide acétique	2 »		Eau distillée	100 »

(1) *Bull. Soc. franç. Phot.*, **1903**, 320.
(2) *Bull. Soc. franç. Phot.*, **1903**, 320.
(3) *Bull. Soc. franç. Phot.*, **1904**, 64.
(4) *Bull. Soc. franç. Phot.*, **1903**, 343.

Le bain 1 donnent des glaces qui sèchent très rapidement et peuvent être employées presque immédiatement. Elles gagent en sensibilité, si on les laisse attendre, surtout en ce qui concerne le rouge, problablement à la suite d'un départ presque complet de l'acide acétique.

Avec le bain 2 on a une rapidité double. Les plaques préparées peuvent se conserver une semaine, si l'on a soin de les laver à l'eau distillée après la sensibilisation.

Pour développer on prend les solutions suivantes que l'on mélange dans les rapports :

Révélateur	Eau	100 cent. cubes	A	Eau	100 grammes
	Solution A	2 »		Bromure de potassium	5 »
	Solution B	10 »		Ammoniaque de D. 0,96	12 cent. cubes

B	Eau	100 cent. cubes
	Pyrogallol	1 »

L'addition de A ne doit se faire qu'au moment de l'emploi.

Dès que l'image est à peine visible on retire la plaque le plus rapidement possible et on la lave, la fixe et la renforce.

Fixateur	Eau	100 cent. cubes	Renforcement	Eau	100 grammes
	Hyposulfite de sodium	15 »		Bichlorure de mercure	0,10 »

On laisse agir le renforçateur jusqu'à disparition complète de l'image, puis on la lave et la développe.

Révélateur	Eau	50 cent. cubes	A	Eau	100 grammes
	Solution A	5 »		Sulfite de sodium cristallisé	20 »
				Amidol	1 »

Le renforcement est recommencé jusqu'à ce que l'image ait pris une intensité suffisante.

Papier pour le procédé trichrome. — M. Vaucamps a breveté un mode de préparation de papier au charbon qui présente de grands avantages ; ce papier se trouve maintenant dans le commerce.

Les couches de gélatine colorée en bleu, jaune, rouge ne sont plus appliquées sur des feuilles de papier séparées. On les applique juxtaposées sur une même bande de papier ce qui permet d'obtenir trois monochromes sur des supports de structure identique. Dans ces conditions les trois morceaux de papier subiront dans les opérations les mêmes dilatations. L'inventeur en outre s'est appliqué à obtenir des couches bien translucides ce qui donne un grand avantage à ce nouveau procédé par rapport aux anciens papiers où les couleurs étaient parfois trop ocreuses et de plus se superposaient mal par suite de la différence dans les papiers. Les couleurs et gélatines sont très pures, exemptes d'alun et de sels de sorte qu'un papier sensibilisé depuis huit jours est aussi utilisable qu'au premier jour. Au bout de ce temps les détails viennent même mieux qu'aussitôt après la sensibilisation.

Procédé Miethe (1). — Le procédé Miethe appartient à la méthode trichrome. L'inventeur a obtenu avec le rouge d'éthyle (Quinoléine-Quinaldine-iodalkyle), un colorant qui donne à la plaque au bromure d'argent une sensibilité pour toutes les couleurs du spectre. Les plaques dites « Perchromo » fabriquées par Otto Perutz sont sensibilisées avec ce rouge d'éthyle. L'immersion d'une plaque sèche ordinaire dans ce colorant en solution très dilué (1 partie dans 50 000 parties d'eau) suffit pour donner à la plaque les propriétés requises pour le procédé trichrome. La glace, lavée ensuite et séchée, est d'une bonne durée. Il est arrivé à limiter considérablement le temps de pose. Les rapports des poses sont : pour le bleu 2, le vert 1 et rouge 2 1/3. En opérant en plein air il est arrivé à faire un portrait en 4 secondes. La composition des écrans qu'il a utilisés n'est malheureusement pas donné par le journal auquel nous empruntons ces détails. Les trois écrans dont il se sert divisent le spectre en trois zones : 400-490 μμ, 490-579 μμ et 589-700 μμ.

Le développement des plaques au rouge d'éthyle demande un éclairage particulier pour éviter des accidents par suite de leur extême sensibilité. M. Miethe recommande de se servir de plaques gélatinées trempées en partie dans du jaune brillant à 1/30, en partie dans du violet de méthyle à 1/100, pour former les verres de la lanterne qui sert à éclairer la chambre obscure.

(1) *Chemiker Zeitung*, **1903**, 195.

SUR LA CONSTITUTION DES SUBSTANCES RÉDUCTRICES SUSCEPTIBLES DE DÉVELOPPER L'IMAGE LATENTE SANS ÊTRE ADDITIONNÉES D'ALCALI

Par **MM. A. L. Lumière** et **A. Seyewetz.**

La propriété que possèdent certaines substances réductrices de permettre le développement de l'image latente en l'absence d'alcali, simplement en présence de sulfite de soude, n'a encore été observée que dans un petit nombre de cas, aussi la relation existant entre cette propriété et la constitution des corps qui la possèdent n'a-t-elle pu être exprimée jusqu'ici d'une façon suffisamment précise.

Dans une première étude (1), publiée, il y a environ dix ans, nous avions cru primitivement pouvoir conclure que les seuls corps susceptibles de révéler sans alcali étaient ceux renfermant deux fois la fonction révélatrice. Nous avons reconnu depuis, que certaines substances ne renfermant qu'une fois cette fonction peuvent jouir également de la même propriété. Dans la présente étude, nous nous sommes proposés de compléter nos premiers résultats en recherchant, d'une part, quelles sont les substances pouvant développer en simple solution dans le sulfite de soude, et en examinant, d'autre part, les conditions que remplit, dans ce cas, la fonction développatrice.

Nous avons d'abord expérimenté les substances ne renfermant qu'une seule fois la fonction développatrice. On sait que cette fonction dépend de la présence dans un même noyau aromatique de deux groupes oxhydriles (deux groupes amidogènes ou un groupe oxhydrile et un amidogène), substitués soit en para, soit en ortho (2).

Lorsque la fonction développatrice ne renferme que des oxhydriles, le réducteur ne paraît pouvoir fonctionner qu'en présence des alcalis. Tel est le cas de l'*hydroquinone* et de la *pyrocatéchine*. Il n'en est pas de même des corps dont la fonction développatrice renferme un seul ou deux groupes amidogènes.

Ainsi le *paramidophénol ;*
l'*orthoamidophénol ;*
la *paraphénylènediamine ;*
l'*orthophénylènediamine ;*
l'*o-toluylènediamine*

peuvent développer l'image latente, s'ils sont dissous dans l'eau additionnée de sulfite de soude.

Si le ou les groupes amidogènes sont substitués par des résidus alkylés, la propriété paraît subsister.

Ainsi le *méthylparamidophénol* (métol), la *diméthylparaphénylènediamine* peuvent développer sans addition d'alcali.

Par contre, l'énergie révélatrice est considérablement atténuée, si le groupe amidogène est substitué par un résidu acide comme dans la *glycine* (oxyphénylglycine)

$$C^6H^4 \begin{cases} OH \\ AzH.\ CH^2.\ COOH \end{cases}$$

Lorsque les composés réducteurs renferment deux fois la fonction développatrice et que cette fonction est formée exclusivement par des oxhydriles phénoliques, on constate que ces substances peuvent révéler l'image latente sans être additionnées d'alcali, mais l'image apparaît beaucoup trop lentement pour que ce mode de développement puisse être utilisé pratiquement.

Tel est le cas de l'*acide pyrogallique* et de l'*oxyhydroquinone*. Ces substances en solution dans le sulfite de soude, ont un pouvoir révélateur beaucoup plus faible que les composés renfermant une seule fois la fonction développatrice, mais avec un groupe amidogène.

S'il y a des groupes amidogènes substitués en même temps que les oxhydriles dans un composé réducteur possédant deux fois la fonction révélatrice, la propriété de développer apparaît avec une activité notablement plus grande que s'il n'y a qu'une seule fonction développatrice.

---

(1) A. et L. Lumière. — *Bulletin de la Société française de photographie*, 1893.
(2) A. Lumière. — *Bulletin de la Société française de photographie*, 1892. Andresen. — *Photographische Correspondenz*, 1892. — *Moniteur Scientifique*, 1892, 30.

A cette classe de corps appartiennent :

Le diamidophénol (*ortho-para*) — OH ; AzH^2 ; AzH^2

La diamidorésorcine (*ortho-para*) — OH ; AzH^2 ; OH ; AzH^2

Le triamidophénol (*provenant de la réduction de l'acide picrique*) — OH ; AzH^2 ; AzH^2 ; AzH^2

Ces composés sont utilisés à l'état de chlorhydrates, mais dès qu'ils sont en présence du sulfite de soude, la base est mise en liberté avec formation de chlorure et de bisulfite de sodium. C'est donc bien la base qui agit, comme dans le cas des révélateurs ne renfermant qu'une fois la fonction développatrice. Leur pouvoir réducteur est suffisamment énergique pour qu'ils puissent être utilisés pratiquement en solution dans l'eau additionnée de sulfite alcalin. L'augmentation du nombre de groupes amidogènes dans un même noyau paraît exalter la propriété de développer sans alcali. Ainsi le triamidophénol (provenant de la réduction de l'acide picrique) a un pouvoir réducteur plus énergique que le diamidophénol. Ses propriétés développatrices ne peuvent pourtant pas être utilisées pratiquement, parce que le produit d'oxydation qui prend naissance pendant le développement tend à produire une réaction inverse de celle du développement.

Nous avons trouvé que non seulement les substances renfermant deux fois la fonction développatrice avec des groupes amidogènes, mais encore d'autres composés peuvent être pratiquement utilisés pour développer l'image latente sans addition d'alcali.

Ce sont les combinaisons des révélateurs à fonction acide avec les révélateurs à fonction basique, dont la *métoquinone* (combinaison de méthylparamidophénol et d'hydroquinone) est l'un des représentants.

Nous avons recherché quelles conditions doivent remplir les deux termes de la combinaison pour que celle-ci possède la propriété de développer pratiquement sans alcali.

Les divers cas qui peuvent se présenter sont les suivants :

1° Combinaison d'un révélateur à fonction phénolique avec une substance basique ou développatrice ;

2° Combinaison d'un révélateur à fonction amine avec une substance à fonction phénolique non développatrice ;

3° Combinaison d'un révélateur à fonction phénolique avec un révélateur à fonction amine.

Dans la première classe de substances, nous avons expérimenté les combinaisons de l'hydroquinone avec différentes bases aromatiques, notamment l'aniline, la toluidine, la quinoléine, et constaté qu'aucune de ces combinaisons ne peut développer pratiquement sans alcali.

Si on remplace dans ces combinaisons l'hydroquinone par d'autres révélateurs phénoliques tels que la pyrocatéchine, l'acide pyrogallique, renfermant une fois ou deux fois la fonction développatrice, les produits obtenus ne fonctionnent pas en simple solution dans le sulfite de soude.

Dans la deuxième classe de substances, nous avons examiné comment se comportent une série de combinaisons entre la paraphénylènediamine et divers composés phénoliques non développateurs tels que le phénol, la résorcine, l'orcine, combinaisons dont nous avons indiqué antérieurement la préparation ([1]).

Toutes ces substances développent lentement l'image latente en l'absence d'alcali, mais cette propriété ne peut être utilisée pratiquement.

Enfin toutes les combinaisons de la troisième classe, c'est-à-dire celles d'un révélateur à fonction phénolique avec un révélateur à fonction amine, que nous avons expérimentées, fonctionnent sans alcali et lorsqu'elles sont suffisamment solubles dans les solutions de sulfite alcalin, elles peuvent être ainsi utilisées pratiquement.

Dans ce nombre sont toutes les *combinaisons de la paraphénylènediamine avec l'hydroquinone* (hydramine) et *avec la pyrocatéchine*, mais leur faible solubilité dans les solutions de sul-

(1) *Bulletin de la Société française de photographie*, 1899 (p. 31) ; *Moniteur Scientifique*, 1899, 162.

fite alcalin empêche leur utilisation pratique. On ne peut, en effet, préparer avec ces substances que des solutions très diluées d'un faible pouvoir développateur.

La combinaison de méthylparamidophénol et d'hydroquinone (métoquinone), plus soluble que les précédentes, permet de constituer un révélateur d'un pouvoir réducteur énergique, par simple dissolution dans l'eau additionnée de sulfite alcalin.

Le pouvoir réducteur de ces révélateurs paraît plus faible que celui des substances renfermant deux fois la fonction développatrice comme le diamidophénol. Par contre, on peut augmenter leur énergie développatrice par l'addition d'alcalis carbonatés, même caustiques, et utiliser pratiquement cette propriété, ce qui n'est pas le cas des révélateurs d'une constitution analogue à celle du diamidophénol.

Conclusions

L'étude précédente permet de tirer les conclusions suivantes :

1° Pour qu'une substance puisse révéler l'image latente sans addition d'alcali, en présence de sulfite alcalin, il suffit qu'elle renferme une seule fonction développatrice dont un des groupes soit un amidogène. Celui-ci peut être substitué ou non pourvu que la substitution ne détruise pas le caractère basique de l'amidogène.

Il faut, en outre, que la substance soit suffisamment soluble dans le sulfite alcalin.

2° Si la substance ne renferme qu'une fois la fonction développatrice ou bien si elle renferme deux fois cette fonction, mais sans groupe amidogène, la propriété de révéler sans alcali est trop faible surtout dans ce dernier cas, pour être utilisée pratiquement.

3° Le pouvoir réducteur se trouve considérablement renforcé dans le cas où il y a deux fois la fonction développatrice si celle-ci renferme deux groupes amidogènes. Le révélateur peut alors être utilisé pratiquement sans alcali.

4° Le pouvoir réducteur se trouve également augmenté quoique plus faiblement que dans le cas précédent, si la ou les fonctions basiques du révélateur sont salifiées par les oxhydriles d'un composé phénolique possédant lui-même des propriétés développatrices. Le révélateur est alors également utilisable pratiquement sans addition d'alcali.

5° La salification des fonctions basiques d'un révélateur par les oxhydriles d'un composé phénolique ne possédant pas de propriétés développatrices, ou bien la salification des oxhydriles d'un révélateur à fonction phénolique par une amine aromatique ne renfermant pas de fonction révélatrice ne fournissent dans aucun cas des composés pouvant développer pratiquement sans addition d'alcali.

SUR L'ALTÉRATION A L'AIR DU SULFITE DE SOUDE ANHYDRE

Par **MM. A. et L. Lumière et Seyewetz.**

Le sulfite de soude est, comme on le sait, habituellement employé pour empêcher l'oxydation à l'air des solutions révélatrices, grâce à sa propriété de se transformer facilement en sulfate. Il absorbe, en effet, rapidement l'oxygène de l'air qui pourrait agir sur le développateur. On sait que cette oxydation peut se produire spontanément avant que le sulfite ait été employé dans la préparation des révélateurs, soit pendant sa fabrication, soit dans les vases où on le transporte, soit en solution, lorsqu'on prépare celle-ci à l'avance. Par suite de cette oxydabilité, le sulfite de soude est donc susceptible d'altération, ce qui rend son action incertaine et empêche d'obtenir dans la préparation des révélateurs des résultats constants.

Tout récemment, Namias [1] a montré par l'analyse de divers échantillons de sulfites anhydres et cristallisés commerciaux, que ces produits ont une teneur variable en sulfite pur, pouvant dans certains cas s'abaisser jusqu'à 44,2 °/₀, mais ne s'élevant pas au-dessus de 90 °/₀. Il a reconnu, en outre, que l'altération à l'air est plus rapide avec le sulfite de soude anhydre, qu'avec le produit cristallisé. Il a enfin confirmé les expériences d'Ellis et de divers auteurs [2] sur l'oxydation rapide des solutions aqueuses de sulfite de soude commercial dans une bouteille à moitié pleine. Cette altération aurait lieu même en opérant à l'abri de l'air.

---

(1) *Bulletin de la société suisse de photographie*, p. 513 (1903).
(2) Hauberrisser. — *Das atelier des Photographen*, 1903, p. 129.

En raison de l'altérabilité du sulfite de soude, Namias conseille de renoncer à l'emploi de ce corps et de le remplacer par le métabisulfite de potasse

$$\begin{array}{l} SO^2 \langle {}^{OK}_{} \\ \quad\quad > O \\ SO^2 \langle {}_{OK} \end{array}$$

corps très peu altérable. Malheureusement, ce corps a une réaction acide et retarde notablement le développement, aussi pour l'utiliser, dans les mêmes conditions que le sulfite de soude, il est nécessaire d'additionner ses solutions de quantités convenables de potasse ou de soude caustique (3,5 gr. de soude ou 5 grammes de potasse pour 10 grammes de métabisulfite, d'après Namias).

Nous avons pensé qu'il était préférable avant de condamner l'emploi si pratique de sulfite de soude en photographie et son remplacement par un corps acide qui doit être neutralisé au moment de son emploi, d'étudier quelles sont les conditions d'altération du sulfite. Il sera alors possible d'indiquer les moyens à employer pour empêcher ou réduire à son minimum cette altération.

Nous nous sommes proposés de déterminer les causes qui favorisent l'oxydation à l'air non seulement du *sulfite de soude anhydre* et du *sulfite de soude cristallisé*, mais aussi du *métabisulfite de potasse* et du *bisulfite de soude*, c'est-à-dire tous les dérivés de l'acide sulfureux les plus employés en photographie.

Dans l'étude suivante nous nous bornerons à exposer les premiers résultats de nos travaux : ils sont relatifs seulement à l'altération à l'air du sulfite de soude anhydre.

1° *Altération du sulfite de soude anhydre à l'état solide.* — Nous avons d'abord recherché si le sulfite de soude anhydre s'oxyde à l'air lorsqu'on l'expose en couche mince à la température ordinaire, soit dans l'air relativement sec, soit dans l'air très humide, ainsi qu'aux températures de 50° et de 100°. Pour suivre l'altération du sulfite, nous y avons dosé l'acide sulfureux au moyen d'une liqueur d'iode demi-décime normale, qu'on ajoute dans 10 centimètres cubes de liqueur de sulfite (1) ramenée par dilution dans tous les cas à une teneur de 1 %. Ces 10 centimètres cubes de liqueur placés dans un verre et étendus de leur volume d'eau sont additionnés de quelques gouttes d'empois d'amidon. On introduit peu à peu dans ce mélange la liqueur d'iode titrée jusqu'à coloration bleue persistante.

Voici les résultats des titrages effectués sur un sulfite anhydre :

Date du Titrage	Air relativement sec Température 15°	Air très humide Température 15°	Sulfite maintenu à 50°	Sulfite maintenu à 100°
	Centimètres cubes	Centimètres cubes	Centimètres cubes	Centimètres cubes
5 décembre	29,0 liqueur d'iode	29,0 liqueur d'iode	29,0 liqueur d'iode	29,0 liqueur d'iode
8 »	29,1 »	28,7 »	29,0 »	29,0 »
12 »	29,0 »	26,0 »	29,0 »	29,1 »
16 »	28,8 »	25,5 »	28,9 »	29,2 »
21 »	29,0 »	24,1 »	28,7 »	29,1 »
30 »	28,5 »	24,0 »	28,5 »	29,0 »
5 janvier	28,5 »	21,0 »	28,7 »	29,0 »

Les résultats précédents montrent donc que le sulfite de soude anhydre à l'état solide et sec ne s'altère pas sensiblement à l'air, même s'il est porté à une température de 100°. L'altération a lieu, mais lentement lorsque ce produit est exposé à l'air très humide. Dans tous les cas, du reste, on s'est placé dans les conditions les plus favorables à l'oxydation, le sulfite ayant été placé à l'air en couche très mince.

2° *Altération des solutions de sulfite de soude anhydre.* — Divers auteurs ont signalé l'altération que subissent les solutions de sulfite de soude, mais aucune observation précise n'a été faite jusqu'ici sur la rapidité de cette altération pour une concentration déterminée ainsi que sur l'influence de la température et de la concentration sur la vitesse de l'oxydation.

A. — Influence de la concentration pour une même température

On a fait avec un même échantillon de sulfite de soude anhydre, 2 litres de solutions à 1 %, 3 %, 5 %, 10 % et 20 %. Chacune de ces solutions a été divisée en deux parties égales et

(1) Ce sulfite anhydre dont 10 centimètres cubes de solution à 10 % exigent 29 centimètres cubes de liqueur 1/2 décime normal (6,35 gr. par litre) renferme d'après le calcul 91 *grammes* 35 % *de sulfite pur* SO^3Na^2.

chaque portion, soit 1 litre, a été mise dans deux flacons de 2 litres dont l'un a été bouché et l'autre est resté débouché, afin d'étudier l'influence du bouchage dans un flacon à moitié plein. Chaque solution a été titrée journellement.

Pour ce titrage, toutes les liqueurs ont été convenablement diluées de façon à ne renfermer que 1 °/₀ de sulfite. On a employé 10 centimètres cubes de liqueur en opérant exactement comme nous l'avons indiqué plus haut.

Les résultats trouvés dans ces titrages ne sont pas absolus, leur comparaison seule est intéressante. Les nombres obtenus varient, en effet, suivant la dimension des flacons, la quantité de liquide qu'ils renferment, la surface de contact du liquide avec l'air, la température extérieure. En outre, pour une même solution un nombre n'est pas tout à fait comparable aux suivants et cela d'autant moins que la quantité de liquide contenu dans le flacon devient plus faible au fur et à mesure des titrages quotidiens.

La surface d'absorption de l'oxygène reste, en effet, toujours la même quelle que soit la quantité de liquide.

Aussi remarque t-on que dans les solutions s'oxydant le moins rapidement, solutions qui sont celles où l'on a fait un très grand nombre de titrages, la vitesse d'oxydation s'accroît au fur et à mesure que le nombre de titrages augmente.

Dans le tableau suivant, nous indiquons les résultats de nos opérations :

Teneur de la solution	Durée du contact avec l'air	Poids de sulfite oxydé pour 100 grammes de sulfite total employé	Poids de sulfite oxydé pour 100 centimètres cubes de solution après 7 jours
Solution à 1 °/₀			
Flacon à moitié plein ouvert	Après 7 jours, oxydation totale	100 °/₀	1 gramme
Flacon à moitié plein et bouché	Après 7 jours	73 »	0,73 »
	Après 14 jours, oxydation totale	100 »	
Solution à 3 °/₀			
Flacon à moitié plein ouvert	Après 7 jours	61 °/₀	1,83 gramme
	Après 12 jours, oxydation totale	100 »	
Flacon à moitié plein et bouché	Après 7 jours	20 »	0,6 »
	Après 1 mois	72 »	
Solution à 5 °/₀			
Flacon à moitié plein ouvert	Après 7 jours	27 °/₀	1,35 gramme
	Après 18 jours, oxydation totale	100 »	
Flacon à moitié plein et bouché	Après 7 jours	10 »	0,5 »
	Après 1 mois	31 »	
Solution à 10 °/₀			
Flacon à moitié plein ouvert	Après 7 jours	10 °/₀	1 gramme
	Après 1 mois	98 »	
Flacon à moitié plein et fermé	Après 7 jours	5 »	0,5 »
	Après 1 mois	32 »	
Solution à 20 °/₀			
Flacon à moitié plein ouvert	Après 7 jours	2,4 °/₀	0,48 gramme
	Après 1 mois	14 »	
Flacon à moitié plein et fermé	Après 7 jours	0,5 »	0,1 gramme
	Après 1 mois	6,5 »	

Le tableau précédent montre que le rapport entre le poids de sulfite oxydé au bout du même temps, dans des solutions de concentration variable, et le poids total de sulfite que renferme un même volume de solution est d'autant plus faible que la concentration est plus grande.

Ainsi on voit qu'après sept jours la totalité du sulfite soit 100 °/₀, est oxydée dans la solution

à 1 %, tandis qu'au bout du même temps, il n'y a que 2,4 % de la totalité du sulfite qui a disparu dans une solution à 20 % (1).

Si l'on calcule la quantité de sulfite oxydée dans 100 centimètres cubes de solution, on voit que c'est avec la solution à 20 % que cette quantité est la plus faible. Ainsi au lieu de 1 gramme environ de sulfite oxydé après 7 jours pour 100 centimètres cubes de liquide, dans la solution à 1 %, on trouve seulement 0,48 gr. avec la solution à 20 %.

On peut donc considérer l'altération des solutions de sulfite anhydre à 20 % comme notablement plus faible que celle des solutions de concentration moindre.

B. — Influence de la température pour une même concentration.

Nous avons répété des expériences semblables aux précédentes, en opérant avec des solutions de sulfite de soude anhydre à 1 % que l'on a maintenues respectivement aux températures de 15, 25, 35 et 45°. Chaque essai avait lieu sur 1 litre de liquide placé dans un flacon de 2 litres et comportait pour une même température un flacon ouvert et un flacon bouché.

Pour les flacons ouverts on a obtenu l'oxydation totale :

Après 6 jours, à. . . . . 15°
Après 4 jours, à. . . . . 25°
Après 3 jours, à. . . . . 35°
Après 2 jours 1/2, à . . . . 45°

Dans les flacons fermés l'altération a été complète :

Après 14 jours, à. . . . . 15°
Après 12 jours, à. . . . . 25°
Après 12 jours, à. . . . . 35°
Après 11 jours, à. . . . . 45°

L'oxydation paraît donc d'autant plus rapide que la température est plus élevée surtout si l'on opère en flacon ouvert.

C. — Altération des solutions a leur température d'ébullition.

Nous avons recherché avec quelle rapidité s'oxydent les solutions de sulfite de soude anhydre à divers états de concentration, quand on les fait bouillir en présence de l'air. On a opéré sur des solutions à 1 %, à 3 %, 5 %, 10 % et 20 %. Chaque solution était titrée avant chauffage, puis portée et maintenue à l'ébullition, dans des capsules de 2 litres, en prenant la précaution de compenser la perte d'eau au fur et à mesure de l'évaporation. On arrêtait chaque opération, au bout du temps convenable et on procédait au titrage. Dans tous ces titrages, la solution a été ramenée après refroidissement, exactement à son volume primitif, puis diluée de telle sorte que sa teneur correspondit à 1 % par rapport à la liqueur initiale.

Nous indiquons dans le tableau suivant les résultats obtenus dans le titrage des solutions de sulfite anhydre de diverses concentrations après ébullition pendant des temps variables.

Teneur de la solution	Durée de l'ébullition	Poids de sulfite oxydé pour 100 grammes de sulfite total employé	Poids de sulfite oxydé pour 100 centimètres cubes de solution après 2 heures d'ébullition
Solution à 1 %.	2 heures 2 heures 1/2	97 % 100 »	0,97 gramme
Solution à 3 %.	2 heures 4 heures	19 % 44 »	0,57 gramme
Solution à 5 %.	2 heures 5 heures	13,6 % 27,5 »	0,68 gramme
Solution à 10 %	2 heures 10 heures	2,7 % 14 »	0,27 gramme
Solution à 20 %	2 heures 12 heures	0,8 % 4,6 »	0,16 gramme

(1) Comme nous l'avons fait remarquer plus haut, les flacons de 2 litres qui renferment 1 litre de liquide sont à moitié pleins au début des essais, mais lorsque les expériences ont été répétées pendant un mois, il reste finalement environ 50 centimètres cubes de liqueur dans le flacon de 2 litres.

L'examen des chiffres du tableau précédent montre qu'à leur température d'ébullition, les solutions étendues sont beaucoup plus oxydables que les solutions concentrées. Ce résultat peut se déduire non seulement de l'examen comparatif des poids de sulfite oxydé, par rapport à 100 grammes de sulfite employé, mais aussi par rapport à un même volume de solution.

Si l'on compare, par exemple, les solutions à 1 % et à 20 %, on voit qu'après 2 heures d'ébullition, il y a eu dans la première 97 % de la totalité du sulfite qui s'est oxydée et 0,8 %, dans la deuxième soit 0,97 de substance pour 100 centimètres cubes de solution à 1 % et 0,16 gr. pour le même volume de solution à 20 %.

Cause de l'oxydation des solutions de sulfite de soude. — Nous avons recherché à quelle cause on peut attribuer l'oxydation des solutions de sulfite de soude. L'oxygène primitivement dissous dans l'eau ne nous a pas paru influer sensiblement sur cette altération, car on n'observe pas de différence appréciable dans la vitesse d'oxydation en employant des solutions préparées avec de l'eau bouillie ou non bouillie et conservées dans des flacons hermétiquement bouchés.

Dans tous les cas, les solutions de sulfite de soude anhydre ne subissent pas d'altération appréciable quelle que soit leur concentration, même au bout d'un temps très long, si on les conserve en flacon plein et bouché hermétiquement, quelle que soit la température extérieure.

L'oxygène de l'eau ne paraît donc nullement intervenir dans le phénomène et l'oxygène de l'air seul semble être l'agent de la réaction. C'est sans doute en se dissolvant dans le liquide au fur et à mesure de sa fixation que l'oxydation peut se poursuivre.

N'y a-t-il pas lieu de déduire, d'après cela, que si les solutions étendues s'oxydent plus facilement que les solutions concentrées, c'est peut-être parce que l'oxygène est moins soluble dans ces dernières que dans les premières.

Conclusions

On peut tirer des expériences précédentes une série de conclusions pratiques :

1° Le sulfite de soude anhydre exposé même en couche mince à l'air, à la température ordinaire, ou à température élevée ne subit pas d'altération appréciable sauf lorsqu'il se trouve dans une atmosphère très humide.

2° Les solutions de sulfite de soude anhydre de faible teneur s'oxydent très rapidement à l'air à la température ordinaire. Dans des solutions de concentration diverses, le rapport entre la quantité de sulfite oxydé au bout du même temps et la quantité totale de sulfite dissous est d'autant plus faible que la solution est plus concentrée.

3° Les solutions concentrées, à partir de la teneur de 20 % sont très peu oxydables, même si elles sont conservées dans un flacon débouché et présentant avec l'air une très grande surface de contact. *Il y a donc avantage, si l'on veut conserver le sulfite en solution, à employer des solutions concentrées.*

4° A leur température d'ébullition les solutions de sulfite de soude anhydre s'oxydent d'autant plus rapidement qu'elles sont plus diluées. A partir de la teneur de 20 % on peut maintenir à l'ébullition à l'air ces solutions sans qu'elles s'altèrent sensiblement.

SUR L'ALTÉRATION A L'AIR DU SULFITE DE SOUDE CRISTALLISÉ

Par **MM. A. L. Lumière** et **A. Seyewetz.**

En se basant d'une part sur l'efflorescence rapide qui se produit dans certaines conditions quand on expose à l'air le sulfite de soude cristallisé et, d'autre part, sur l'augmentation de la teneur de ce produit en sulfate, un grand nombre d'auteurs ont conclu à son oxydation rapide à l'air.

Namias (1) a signalé le peu de constance de la composition du sulfite de soude cristallisé résultant de sa tendance à perdre à l'air un peu d'eau de cristallisation ce qui le rend plus riche en sulfite proprement dit.

Il a indiqué aussi qu'en déshydratant le sulfite cristallisé par chauffage, on le transforme en sulfite anhydre mais que cette opération, faite au contact de l'air, transforme une partie du sulfite en sulfate. Le même auteur a montré récemment que le sulfite cristallisé conservé en flacons bouchés ne s'altère pas sensiblement surtout si on remplace l'air du flacon par du gaz d'éclairage (2).

Devant cette diversité d'opinions, nous avons cherché à déterminer d'une façon précise, les causes qui favorisent l'oxydation du sulfite de soude cristallisé afin d'établir les précautions à prendre pour empêcher cette oxydation. Nos expériences ont été faites dans des conditions com-

(1) Namias. — *Chimie photographique*, p. 274 (C. Naud, édit. Paris).
(2) *Bulletin de la Société suisse de photographie*, décembre 1903.

parables à celles que nous avons décrites dans notre précédente étude sur l'altération à l'air du sulfite de soude anhydre. Nous avons examiné d'une part, l'altération du produit à l'état solide et d'autre part celle de ses solutions aqueuses.

1° *Sulfite de soude cristallisé, à l'état solide.* — Nous avons exposé à l'air, en couche mince dans des conditions variables, diverses portions d'un même échantillon de sulfite de soude cristallisé. L'une des portions était abandonnée dans de l'air relativement sec à la température de 15°, l'autre dans une atmosphère très humide également à 15°, une troisième portion était maintenue à la température de 45° et une quatrième à 100°. Au début de ces essais chaque portion était titrée au moyen de la liqueur d'iode comme nous l'avons indiqué pour le sulfite anhydre, puis tous les jours un nouveau titrage indiquait la quantité de sulfite restant dans la solution. Dans le tableau suivant nous avons indiqué les résultats de ces titrages exprimés en centimètres cubes de liqueur d'iode demi-décime normale correspondant à 10 centimètres cubes de liqueur de sulfite cristallisée à 2 %.

Date du Titrage	Sulfite cristallisé exposé dans l'air relativement sec Température 15°	Sulfite cristallisé exposé dans l'air très humide Température 15°	Sulfite cristallisé maintenu à 45°	Sulfite cristallisé maintenu à 100°
	Centimètres cubes	Centimètres cubes	Centimètres cubes	Centimètres cubes
21 décembre (titrage initial) . . .	26,1 liqueur d'iode	26,1 liqueur d'iode	26,1 liqueur d'iode	26,1 liqueur d'iode
24 »	28,2 »	28,1 »	58,2 »	57,1 »
27 »	29,3 »	28,4 »	58,2 »	58,1 »
30 »	30,0 »	28,8 »	58,2 »	58,1 »
3 janvier.	30,1 »	28,8 »	58,1 »	58,1 »
6 »	30,3 »	28,4 »	58,1 »	58,1 »
9 »	30,4 »	28,7 »	—	—
12 »	30,9 »	28,7 »	—	—
15 »	31,6 »	28,7 »	—	—
18 »	34,0 »	28,5 »	—	—
21 »	36,3 »	28,7 »	—	—
24 »	39,5 »	28,7 »	—	—
27 »	41,4 »	28,8 »	—	—

Les chiffres précédents semblent donc montrer que le sulfite de soude cristallisé exposé à l'air sec s'anhydrifie peu à peu sans qu'il paraisse s'oxyder sensiblement (son aspect cristallin disparaît peu à peu et après s'être effleuri à la surface, il tombe en poudre). Il est impossible, d'après le titrage de l'acide sulfureux, de déduire la teneur en acide sulfurique, mais un dosage d'acide sulfurique effectué sur le produit initial et sur le même produit après 37 jours d'exposition dans l'air sec (du 21 décembre au 27 janvier) donne des poids de sulfate de baryte qui sont sensiblement entre eux comme les nombres trouvés dans les titrages 26,1 et 41,4. La quantité d'acide sulfurique trouvée dans le sulfate initial correspond à 1 % de SO^4H^2 pour 100 grammes de sulfite cristallisé.

Dans l'air très humide, il y a eu au début un très faible enrichissement puis la teneur en acide sulfureux est restée sensiblement constante. On peut supposer dans ce cas que la déshydratation se produit lentement, mais étant accompagnée d'une oxydation, le titre en acide sulfureux n'augmente pas notablement. Quoique l'aspect des cristaux à peine effleuris, paraisse plutôt indiquer que la déshydratation se produit d'une façon peu appréciable et qu'il n'y a pas lieu de faire l'hypothèse d'une oxydation pour expliquer la constance du titre en acide sulfureux, nous avons par un dosage d'acide sulfurique vérifié cette hypothèse. Les poids de sulfate de baryte obtenus avec le sulfite cristallisé initial et ce même sulfite à la fin de l'expérience après son exposition dans l'air très humide sont sensiblement entre eux comme les nombres 26,1 et 28,8 trouvés dans les dosages avec la liqueur d'iode, ce qui prouve qu'il n'y a pas eu d'oxydation. Enfin le sulfite de soude cristallisé exposé soit à 45° soit à 100° s'enrichit très rapidement en acide sulfureux en s'anhydrifiant. Le chiffre final trouvé est supérieur au double du chiffre initial ce qui semble prouver que le sulfite cristallisé renfermait une certaine quantité d'eau d'interposition indépendante de l'eau de cristallisation [1].

a. *Influence de l'alcalinité ou de l'acidité du sulfite cristallisé sur son altérabilité à l'air.* — Comme les sulfites de soude cristallisés commerciaux ont une réaction alcaline plus ou moins marquée, suivant qu'ils ont été cristallisés en présence d'un petit excès de bisulfite ou d'un excès de carbonate alcalin, nous avons examiné l'influence de cette plus ou moins grande alcalinité sur l'altérabilité à l'air du sulfite cristallisé. Dans ce but, nous avons préparé deux échantillons dis-

(1) Le rapport entre les poids d'acide sulfurique trouvés dans le sulfite initial et le sulfite maintenu trois jours à 100° est sensiblement le même que celui des nombres 26,1 et 58,2 obtenus par le titrage avec la liqueur d'iode.

tincts, l'un cristallisé au sein d'une liqueur à réaction très alcaline et l'autre dans une solution fortement acidulée par le bisulfite de soude. La première solution renfermait 2 kilogs de sulfite cristallisé, 2 litres d'eau et 100 grammes de carbonate de soude Solvay, dans la deuxième, on avait remplacé le carbonate de soude par 200 centimètres cubes de bisulfite de soude commercial. Bien que cristallisant dans une liqueur fortement acide à la phénolphtaleïne, ce dernier sulfite présentait, après avoir été essoré, une réaction faiblement alcaline à ce même réactif ce qui prouve bien que l'alcalinité du sulfite est sa réaction propre et non celle de l'excès d'alcali dont il peut être souillé.

L'échantillon cristallisé en présence de l'excès de carbonate de soude colore la phtaléïne en un rouge beaucoup plus intense que celui obtenu en liqueur acide. Quatre échantillons de chacun de ces sulfites ont été étalés à l'air dans les mêmes conditions que celles indiquées plus haut pour le sulfite cristallisé normal. Les résultats des titrages exprimant le nombre de centimètres cubes de liqueur d'iode 1/2 décime normale correspondant dans chaque cas, à 10 centimètres cubes de sulfite à 2 % sont consignés dans les tableaux suivants :

Date du Titrage	Sulfite de soude cristallisé en solution alcaline				Sulfite de soude cristallisé en solution acide			
	Exposé à l'air sec Temp. 15°	Exposé à l'air très humide Temp. 15°	Maintenu à 45°	Maintenu à 100°	Exposé à l'air sec Temp. 15°	Exposé à l'air très humide Temp. 15°	Maintenu à 45°	Maintenu à 100°
30 décembre . . (titrage initial)	26,1	26,1	26,1	26,1	27,5	27,5	27,5	27,5
31 décembre . .	26,4	26,1	54,4	56,2	28,1	27,6	56	56,1
3 janvier. . .	27,3	26,3	54,3	56,2	29,3	27,9	56,1	56,1
6 » . . .	28,2	27,2	56	56,1	30	28	56,1	56,1
9 » . . .	29,5	27,3	56	56,1	30,9	28,1	56	56,1
12 » . . .	31,3	27,4	—	—	32,1	28,1	—	—
15 » . . .	33,7	27,3	—	—	33,6	28,1	—	—
18 » . . .	35,9	27,4	—	—	35,4	28,3	—	—
21 » . . .	39	27,3	—	—	36,4	28,3	—	—
24 » . . .	43,4	27,3	—	—	37,7	28,4	—	—
27 » . . .	46,5	27,4	—	—	37,5	28,6	—	—
6 février . . .	50,6	27,6	—	—	34,8	28,2	—	—

Les chiffres précédents ont été, dans chaque cas, complétés par un dosage d'acide sulfurique fait au début sur le sulfite initial et à la fin de chaque essai sur l'échantillon correspondant. Dans tous ces dosages, sauf dans le cas de sulfite cristallisé en solution acide exposé à l'air sec, la quantité d'acide sulfurique trouvée est toujours sensiblement proportionnelle à la teneur en sulfite, ce qui tend à prouver que dans les autres cas aucune oxydation appréciable n'a accompagné la déshydratation même dans le cas de l'exposition à l'air très humide. Les résultats ainsi obtenus montrent donc que, dans la majorité des cas, le seul phénomène qui semble se produire est une déshydratation. La perte d'eau est insignifiante quand on opère dans l'air très humide à la température ordinaire, mais elle devient importante quand le sulfite est exposé dans l'air sec surtout si ce sulfite provient d'une cristallisation en présence d'un excès de carbonate de soude.

L'anhydrification est très rapide vers 45° et 50° et encore plus rapide à 100° mais à partir de 50° le sulfite commence à fondre dans son eau de cristallisation avant de se déshydrater.

2° *Altération des solutions aqueuses de sulfite de soude cristallisé.* — Ces essais ont été faits dans les mêmes conditions que ceux déjà décrits dans notre précédente étude en exposant dans des flacons, de deux litres à moitié pleins, 1 litre de solutions de titres variés : 1 %, 2 %, 6 %, 10 %, 20 %, 40 %. Ces teneurs sont le double de celles que nous avions employées dans le cas du sulfite anhydre, elles correspondent donc au même poids de $SO^3 Na^2$.

Pour chaque dilution on avait 2 flacons ; l'un bouché et l'autre ouvert, mais tous deux à moitié pleins.

Nous avons répété ces expériences sur le sulfite cristallisé bien que les ayant déjà faites avec le sulfite anhydre, parce que l'on remarque que ce dernier ne paraît se combiner que lentement à l'eau pour se transformer en sulfite hydraté. On constate, en effet, qu'à la température ordinaire, l'eau dissout sensiblement les mêmes poids de sulfite anhydre et de sulfite cristallisé malgré que le premier renferme à poids égal deux fois plus de $SO^3 Na^2$ que le second.

Nous ne nous sommes pas bornés à étudier l'oxydation à l'air des solutions de sulfite cristallisé normal, mais nous avons recherché l'influence qu'exerce sur cette oxydation la présence dans la

solution d'un excès de bisulfite ou de carbonate de soude. On a jugé inutile de répéter ces derniers essais avec tous les degrés de dilution, mais on a opéré seulement sur la solution à 2 %.

Une partie de cette dernière a été additionnée de 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique par litre pour la rendre acide, on a ajouté à l'autre portion 2 grammes de carbonate de soude anhydre par litre pour lui donner une forte réaction alcaline. Les solutions ont été réparties comme les précédentes dans des flacons de deux litres à moitié pleins en observant les phénomènes produits en flacon ouvert et en flacon bouché.

Les titrages journaliers des liqueurs ayant donné des résultats comparables à ceux que nous avons indiqués à propos du sulfite de soude anhydre, nous jugeons inutile de les donner de nouveau ici.

Nous indiquerons seulement les résultats comparatifs obtenus dans le titrage d'une solution à 2 % préparée d'une part avec le sulfite cristallisé normalement, d'autre part, avec ce même sulfite dont la solution a été additionnée d'acide ou d'alcali dans les conditions indiquées plus haut.

Voici les résultats comparatifs obtenus dans ces titrages :

Nature et teneur de la solution	Durée du contact avec l'air	Poids de sulfite oxydé pour 100 grammes de sulfite cristal. total employé	Poids de sulfite oxydé pour 100 centimètres cubes de solution après 6 jours
Solution à 2 % de sulfite cristallisé normalement			
Flacon à moitié plein ouvert	Après 6 jours.	94 %	1,88 gramme
	Après 8 jours, oxydation totale.		
Flacon à moitié plein et bouché . . .	Après 6 jours.	36 »	0,77 »
	Après 1 mois, oxydation totale.		
Solution à 2 % de sulfite cristallisé en liqueur acide			
Flacon à moitié plein ouvert	Après 6 jours.	23 %	0,46 gramme
	Après 1 mois	66 »	
Flacon à moitié plein et bouché . . .	Après 6 jours.	19 »	0,38 »
	Après 1 mois.	33 »	
Solution à 2 % de sulfite cristallisé en liqueur alcaline			
Flacon à moitié plein ouvert	Après 6 jours.	82 %	1,64 gramme
	Après 12 jours, oxydation totale.		
Flacon à moitié plein et bouché . . .	Après 6 jours.	55 »	1,10 »
	Après 20 jours, oxydation totale.		

Les chiffres du tableau précédent n'ont rien d'absolu, leur comparaison seule est intéressante, car ils ont été obtenus dans des conditions identiques avec les six solutions mentionnées. Ces nombres varient, en effet, suivant la dimension des flacons, la quantité de liquide qu'ils renferment, la surface de contact du liquide avec l'air, la température extérieure, la fréquence des titrages, etc. Il ressort des chiffres précédents, que la solution de sulfite cristallisé à 2 % additionnée d'une petite quantité d'acide chlorhydrique (c'est-à-dire renfermant un peu de bisulfite de soude) s'altère beaucoup moins à l'air que cette même solution non additionnée d'acide ou renfermant une petite quantité de carbonate de soude [1], ces deux dernières paraissent s'altérer sensiblement de la même façon en flacon ouvert, les différences entre les chiffres des titrages sont peu importantes. En flacon bouché la solution alcaline paraît pourtant plus altérable que l'autre.

Conclusions

1° Le sulfite de soude cristallisé à l'état solide s'altère facilement à l'air et cela d'autant plus rapidement que la température extérieure est plus élevée et l'atmosphère moins humide.

2° Cette altération n'est pas dans la majorité des cas une oxydation, mais une simple déshydratation et il est possible en exposant le sulfite cristallisé dans l'air sec pendant un temps suf-

(1) Nous avons vu plus haut qu'à l'état solide, c'est au contraire le sulfite de soude cristallisé en solution acide qui paraît s'altérer le plus facilement à l'air.

fisant à la température ordinaire de le déshydrater complètement sans qu'il se produise (contrairement à ce qu'on a supposé jusqu'ici) une quantité notable de sulfate.

3° Les solutions aqueuses de sulfite cristallisé se comportent à l'air comme les solutions correspondantes de sulfite anhydre : en solution diluée elles absorbent très rapidement l'oxygène de l'air tandis qu'en solution concentrée cette absorption est très lente.

4° Les solutions diluées préparées avec du sulfite de soude cristallisé en liqueur acide sont beaucoup moins altérables à l'air que les solutions de même concentration préparées avec du sulfite cristallisé en liqueur neutre ou alcaline.

Au point de vue pratique cette étude démontre donc l'avantage qu'il y a à se servir pour la préparation des révélateurs du sulfite anhydre plutôt que du sulfite cristallisé.

Le sulfite cristallisé en effet bien que ne s'oxydant pas sensiblement à l'air, se déshydrate constamment dans l'air sec ; sa composition n'est pas constante.

En outre, les solutions de sulfite qui doivent être conservées seront préparées à un état de concentration d'autant plus grand, que l'on voudra mieux éviter leur altération.

SUR LE DÉVELOPPEMENT EN PLEINE LUMIÈRE

Par **MM. A. L. Lumière** et **A. Seyewetz.**

On a cherché depuis longtemps à supprimer dans le laboratoire de développement, l'emploi de la lanterne munie de ses verres colorés, parce que d'une part il est difficile de se procurer dans le commerce des verres ne laissant passer que des radiations pratiquement inactiniques, et que d'autre part cette lanterne, ne donne qu'un éclairage très faible.

Les matières préconisées jusqu'ici consistent, soit à teindre préalablement la couche de la plaque soit à dissoudre dans le révélateur une matière colorante convenable. C'est ainsi que M. Ludwig (1) teint la plaque, avant de la plonger dans le révélateur, avec une solution de crocéine 3-B qui ne se fixe pas sur la gélatine d'une façon permanente, de sorte que le sel haloïde d'argent contenu dans la couche est abrité des radiations actiniques par le substratum coloré. C'est le procédé dit « à la coxine ».

Le procédé le plus simple et aussi le plus ancien, consiste à additionner le bain révélateur d'une substance susceptible de colorer ce bain sans teindre d'une façon persistante la gélatine, la substance choisie pouvant absorber assez complètement les radiations chimiques pour qu'elles n'impressionnent pas la surface sensible.

Malgré sa simplicité, ce dernier procédé ne s'est pas généralisé jusqu'ici, en raison de la difficulté de trouver des matières colorantes, remplissant les nombreuses conditions nécessaires. Elles doivent, en effet, non seulement donner avec le révélateur des solutions convenablement colorées pour absorber les radiations actiniques, mais encore ne pas se fixer sur la gélatine et ne provoquer ni le voile ni la destruction de l'image latente. En outre, il ne faut pas qu'elles tachent les doigts de l'opérateur. Cette propriété de non fixation doit être absolue s'il s'agit du développement des papiers. Il est nécessaire enfin qu'elles puissent être employées avec les divers révélateurs sans donner de précipité et sans changer sensiblement de couleur, ni avec la substance développatrice, ni avec ses adjuvants (sulfite de soude, alcali.)

Nous avons recherché méthodiquement parmi les nombreuses matières colorantes du commerce, celles qui remplissent le plus parfaitement ces conditions, et nous n'en avons trouvé aucune les réalisant complètement. Les matières colorantes qui possèdent les propriétés les plus voisines de celles que nous avons énumérées sont les suivantes : *écarlate de crocéine* 3-*B*, *phénoflavine*, *ponceau* 6-*R*, *uranine tartrazine*. Aucune d'elles ne les possède d'une façon assez complète pour permettre le développement du papier, car elles communiquent à ce dernier une coloration qui altère la fraîcheur des épreuves.

Nous avons également recherché s'il n'existe pas de corps non colorant pouvant détruire la sensibilité du bromure d'argent sans agir sur l'image latente et permettant ainsi le développement en pleine lumière sans addition de matière colorante. Après avoir expérimenté un très grand nombre de substances et notamment les divers oxydants et réducteurs, nous n'avons pu trouver un seul composé doué de cette propriété.

Nous nous sommes alors adressés à des composés colorés n'ayant pas de propriétés tinctoriales proprement dites. Après avoir essayé une longue série de corps de cette nature, nous avons trouvé dans les picrates dissous dans le sulfite de soude des solutions colorées et non tinctoriales d'une couleur convenable pour absorber pratiquement les radiations actiniques.

---

(1) Brevet n° 318193, du 18 juin 1902.

Afin de pouvoir dissoudre dans l'eau une quantité suffisante de substance, nous avons choisi les picrates les plus solubles ne précipitant pas par le sulfite de soude ; ce sont ceux de sodium, d'ammonium et de magnésium qui réalisent le mieux ces conditions. Le picrate d'ammonium ne peut être utilisé, car il donne du voile dichroïque.

Le picrate de sodium pur peut donner d'aussi bons résultats que celui de magnésium, mais la nécessité d'employer la soude dans sa préparation et la difficulté d'obtenir avec cet alcali un picrate rigoureusement neutre, nous ont fait préférer le picrate de magnésium.

Au lieu de dissoudre le picrate de magnésium dans les solutions révélatrices, il nous a paru plus simple de mélanger cette substance à l'état sec en proportion convenable avec le sulfite de soude anhydre, et de constituer de cette façon un produit pouvant être utilisé comme succédané du sulfite de soude dans la préparation des développateurs. Il est possible ainsi de préparer directement des révélateurs convenablement colorés pour le développement en pleine lumière, sans avoir à peser un plus grand nombre de substances que s'il s'agissait de la préparation d'un révélateur ordinaire.

Nous avons alors recherché quelles sont les proportions les plus convenables de picrate de magnésium et de sulfite de soude pour constituer un mélange pouvant être employé avec les divers révélateurs du commerce.

Le mélange qui nous a donné les meilleurs résultats avec le plus grand nombre de révélateurs est celui qui renferme

100 parties de sulfite de soude
50 » de picrate de magnésium

Ce mélange, utilisé avec certains révélateurs, en quantité suffisante pour que la solution soit assez riche en sulfite alcalin, donne des solutions trop colorées pour qu'on puisse facilement suivre la venue de l'image. Aussi employons-nous avec ces révélateurs un mélange moins riche en picrate de magnésium, mélange renfermant seulement

100 parties de sulfite de soude anhydre
50 » de picrate de magnésium

Nous avons désigné ces mélanges sous le nom de *chrysosulfite*. Le plus riche en picrate étant le *chrysosulfite n° 1* et l'autre le *chrysosulfite n° 2*.

Préparation des révélateurs au chrysosulfite.

Nous préparons les révélateurs au chrysosulfite en remplaçant simplement dans la formule du développateur, le sulfite de soude par le chrysosulfite. Nous avons déterminé la proportion de chrysosulfite qui convient le mieux avec les principaux révélateurs du commerce.

Le chrysosulfite n° 1 est employé exclusivement avec les révélateurs suivants :

Métoquinone, hydroquinone-métol, hydroquinone, acide pyrogallique, édinol, iconogène-métol, adurol, ortol et pyrocatéchine.

Le chrysosulfite n° 2 est utilisé avec les développateurs ci-dessous :

Diamidophénol, paramidophénol, hydramine, glycine.

Voici les formules que nous avons adoptées avec ces divers révélateurs.

1° Avec chrysosulfite n° 1

Métoquinone

Eau	1000	gr.
Métoquinone	9	»
Chrysosulfite n° 1	60	»
Acétone	30	»

Nota. — Dans toutes les formules de révélateur à la métoquinone, il suffit de remplacer le sulfite de soude par le même poids de chrysosulfite n° 1.

Hydroquinone-métol

(En deux solutions)

A) Eau	500,0	gr.
Métol	2,5	»
Chrysosulfite n° 1	60,0	»
Hydroquinone	4,5	»
B) Eau	500	gr.
Carbonate de soude anhydre	35	»

Pour développer, prendre 100 c. c. de *A* et 100 c. c. de *B*.

Acide pyrogallique

(En deux solutions)

A) Eau	500	gr.
Chrysosulfite n° 1	100	»
Acide pyrogallique	20	»

B) Acétone.

Pour développer, prendre 50 c. c. de *A* ; 150 c. c. de *B* ; 20 c. c. acétone.

Edinol

Eau	1000	gr.
Chrysosulfite n° 1	60	»
Edinol	10	»
Phosphate tribasique de soude	60	»

Iconogène

Eau	1000	gr.
Chrysosulfite	30	»
Carbonate de soude anhydre	40	»
Iconogène	10	»

1° Avec Chrysosulfite n° 1 (*suite*)

Hydroquinone

(En une solution)

Eau	1000	gr.
Chrysosulfite n° 1	40	»
Hydroquinone	10	»
Carbonate de soude anhydre	56	»

(En deux solutions)

A) Eau	500	gr.
Hydroquinone	10	»
Chrysosulfite n° 1	60	»
B) Eau	500	gr.
Carbonate de soude anhydre	70	»

Pour développer, prendre 100 c. c. de *A* et 100 c. c. de *B*.

Métol

(En deux solutions)

A) Eau	500	gr.
Chrysosulfite n° 1	40	»
Métol	5	»
B) Eau	500	gr.
Carbonate de soude anhydre	15	»

Pour développer, prendre 100 c. c. de *A* et 100 c. c. de *B*.

Adurol

(En deux solutions)

A) Eau	500	gr.
Chrysosulfite n° 1	50	»
Adurol	8	»
B) Eau	500	gr.
Carbonate de soude anhydre	35	»

Pour développer, prendre 100 c. c. de *A* et 100 c. c. de *B*

Ortol

Eau	1000	gr.
Ortol	7	»
Chrysosulfite n° 1	60	»
Carbonate de soude anhydre	40	»

Pyrocatéchine

Eau	1000	gr.
Chrysosulfite n° 1	40	»
Pyrocatéchine	15	»
Carbonate de soude anhydre	40	»

2° Avec chrysosulfite n° 2

Diamidophénol

Eau	1000	gr.
Chrysosulfite n° 2	30	»
Diamidophénol	10	»

Hydramine

Eau	1000	gr.
Chrysosulfite n° 2	16	»
Lithine caustique	5	»
Hydramine	5	»

Paramidophénol

Eau	1000	gr.
Chrysosulfite	16	»
Lithine caustique	3	»
Paramidophénol	5	»

Glycine

A) Glycine	15	gr.
Eau	500	»
Chrysosulfite	60	»
B) Eau	500	gr.
Carbonate de potasse	110	»

Pour développer, prendre 100 c. c. de *A* et 100 c. c. de *B*.

Conduite du développement.

1° *Développement des plaques et pellicules très sensibles.*

A. *Développement à la lumière artificielle.* — On emploie une quantité suffisante de révélateur pour couvrir la plaque d'une couche de solution d'environ 1 centimètre et demi, soit environ 200 centimètres cubes de bain pour une cuvette ou une surface correspondante.

La plaque est retirée du châssis dans le laboratoire obscur, et mise directement dans le révélateur. Si l'on n'a pas de lanterne spéciale, on opère dans l'obscurité complète (1).

Dès que la plaque est immergée dans le révélateur, on peut développer en pleine lumière, en se plaçant à une distance variable suivant la nature de la source lumineuse employée. Cette distance est d'environ 0,50 m. pour une bougie, de 1 mètre pour un bec de gaz (bec papillon), 0,75 m pour une lampe à pétrole (lampe ordinaire de 14 lignes), 1,50 m. pour une lampe à incandescence (lampe ordinaire de 16 bougies).

Nota. — « Lorsqu'on développe des plaques très sensibles, il est inutile de maintenir la cu-« vette à cette distance pendant toute la durée du développement, mais il est préférable de se « placer dans une partie peu éclairée du laboratoire en tournant le dos à la source lumineuse et « de ne se placer à la distance indiquée plus haut que pour contrôler la venue du cliché. »

(1) *Lanterne de laboratoire improvisée.* — On peut facilement constituer une lanterne inactinique en plaçant devant une bougie une bouteille d'un litre environ, remplie d'une solution à 5 % de chrysosulfite n° 1, et en plaçant à droite et à gauche de cette bouteille 2 autres bouteilles semblables appuyées contre elle. Ce dispositif tiendra lieu de lanterne. Pendant qu'on sort la plaque du châssis pour l'introduire dans le développateur on tourne le dos à la source éclairante.

On agite lentement la cuvette pendant le développement, en ayant soin que le liquide couvre toujours la plaque. Les formules de révélateur indiquées ci-dessus ont été convenablement choisies pour que la durée du développement ne *dépasse pas cinq minutes environ.*

On peut, à partir de la 2e minute, retirer 2 à 3 fois le cliché du bain de développement en tournant le dos à la lumière et l'examiner rapidement pendant 3 secondes environ par transparence sans risquer de voiler la plaque. Cet examen ne devra avoir lieu qu'aux distances minima suivantes :

Bougie, 1 mètre ; *lampe á pétrole*, 1,50 m., *gaz* (*bec papillon*), 2,50 m. ; *lampe électrique*, 3 mètres.

On peut diminuer notablement cette distance en interposant un verre jaune entre le cliché et la lumière.

Fixage et lavage. — Lorsque le développement est terminé on tourne le dos à là source lumineuse et on rince le cliché à l'eau courante, puis on le fixe et on le lave dans les conditions habituelles.

Développement à la lumière naturelle. — On peut remplacer les diverses sources éclairantes par la lumière du jour, pourvu que le soleil ne pénètre pas dans la pièce où l'on opère, et que l'on prenne la précaution de munir de rideaux la fenêtre par laquelle arrive la lumière. On se place aussi loin que possible de la fenêtre en lui tournant le dos pendant toute la durée du développement. Il n'est plus possible alors sans risquer de voiler le cliché de l'examiner par transparence, à moins de faire usage d'une cuvette verticale en verre. L'introduction de la plaque dans le bain, le lavage et le fixage du cliché auront lieu comme précédemment.

2° *Développement des positifs sur verre* (*plaques lentes*).

En raison de leur peu de sensibilité, les plaques pour positifs peuvent être développées sans prendre plus de précautions dans l'éclairage du laboratoire que pour les papiers au gélatino-bromure d'argent (voir ci-dessous). Pour les diapositives à tons noirs on peut employer les mêmes formules de développement que celles indiquées pour les papiers.

3° *Développement des papiers au gélatino-bromure.*

a) *A la lumière du jour.* — Voici deux formules de révélateurs pour papiers au gélatino-bromure qui nous ont donné de bons résultats.

Développement à la Métoquinone			*Développement au Diamidophénol*		
Eau	100,0	gr.	Eau	100	gr.
Métoquinone	0,9	»	Chrysosulfite n° 2	3	»
Chrysosulfite n° 1	6,0	»	Diamidophénol	1	»
Acétone	3,0	»	Solution bromure de potassium 10 %	quelques gouttes	
Solution bromure de potassium 10 %	quelques gouttes				

On peut développer sans autre précaution que de maintenir par les angles le papier au fond de la cuvette, pour l'empêcher de surnager, en s'éclairant avec les différentes sources lumineuses énumérées plus haut, sans tenir compte des distances indiquées pour les plaques. On se rapprochera suffisamment de la source lumineuse pour pouvoir suivre facilement toutes les phases du développement. On exposera suffisamment pour que l'opération ne dure pas plus de 40 à 50 secondes environ.

L'introduction du papier dans le bain de développement pourra être faite comme celle des plaques.

b) *A la lumière naturelle.* — On opérera comme pour les plaques. On aura soin de bien maintenir par les angles le papier au fond de la cuvette pour qu'il ne vienne pas surnager, puis on le rincera rapidement et on le fixera en plein jour en employant un fixateur coloré en jaune orangé, par un peu de chrysosulfite. Le fixage terminé, on lavera abondamment les papiers comme à l'ordinaire jusqu'à ce que le dos paraisse d'un blanc pur.

En résumé, les mélanges de sulfite de soude avec les picrates et particulièrement le picrate de magnésium donnent des solutions aqueuses colorées qui absorbent pratiquement les radiations actiniques et permettent de contrôler facilement le développement. Ces solutions ne teignant ni la gélatine, ni le papier d'une façon persistante et ne tachant pas les doigts présentent donc tous les avantages que l'on recherche pour rendre possible le développement en pleine lumière.

SUR L'INFLUENCE DES CONDITIONS HYGROMÉTRIQUES DE L'ATMOSPHÈRE DANS LA FABRICATION DU PAPIER PHOTOGRAPHIQUE

Par **M. Léo Backeland** (1).

Aussitôt que les papiers photographiques sensibilisés furent fabriqués comme nouvel article commercial, on comprit que les conditions de température étaient d'une grande importance pour obtenir un produit régulier.

Ce fait devient particulièrement évident, quand il s'agit de la production de papiers gélatinés car la prise ne se produit pas au-dessus d'une certaine température ; mais même s'il s'agit de produits au collodion, l'influence de la température peut se faire sentir aussitôt que celle-ci s'élève d'une façon anormale.

En nous occupant plus particulièrement du papier gélatiné, nous pouvons indiquer que, dès que la température atteint une certaine valeur, 25° par exemple, le fixage de l'émulsion est considérablement retardé ou ne se produit pas du tout, par suite l'émulsion coule du papier, avant d'avoir eu le temps de sécher, ce qui donne un enduit très inégal. Certaines irrégularités peuvent aussi se produire dans le séchage, mais je m'abstiendrai de passer en revue tous ces inconvénients qui sont suffisamment connus de tous ceux qui font usage du papier gélatiné.

Permettez-moi toutefois de faire remarquer en passant que si la température d'Europe, en été, rend le travail quelque peu difficile, les conditions sont encore bien moins favorables dans certaines parties des Etats-Unis où la température est très élevée. Malgré tout, les installations modernes nous permettent d'obtenir de bon papier dans les jours les plus chauds de l'été aussi bien qu'en hiver.

Si l'influence de la température est importante dans la fabrication des papiers photographiques, les conditions hygrométriques de l'atmosphère ont une influence plus grande encore et lorsque les deux facteurs se trouvent par malheur réunis, les difficultés commencent. Ces difficultés sont absolument les mêmes que celles avec lesquelles les fabricants de plaques sèches et de papiers se trouvent aux prises aux Etats-Unis pendant les mois de forte chaleur en été.

Voyons maintenant en quoi l'humidité de l'air a une influence dans la fabrication des papiers photographiques gélatinés.

Le premier effet est naturellement de retarder le séchage, effet qui varie, selon l'espèce du papier. Pour les papiers préparés au moyen d'émulsions de bromure ou de chlorure d'argent contenant tout leur argent à l'état insoluble et connus sous le nom de papiers développateurs, le seul effet appréciable peut être un changement dans la sensibilité du papier.

Les papiers développateurs au chlorure ou au bromure d'argent lentement séchés peuvent être plus « rapides » et donner moins de contrastes que ceux qui ont séché en moins de temps. Dans les papiers sensibles qui renferment des sels solubles d'argent ainsi que d'autres sels solubles et des acides libres, les conséquences du séchage lent sont bien plus prononcées. En réalité, on peut admettre comme règle générale que le séchage rapide des papiers sensibles constitue la meilleure condition pour obtenir une qualité satisfaisante.

Si un papier sensible sèche lentement et surtout si, au cours de l'opération du séchage, l'air est d'une température relativement élevée, et s'il contient beaucoup d'humidité, ce papier donnera des impressions d'une couleur rougeâtre difficiles à virer et d'apparence « ravinée ».

Ce papier s'altère rapidement et prend bientôt cet aspect gris rougeâtre commun aux papiers sensibles que le temps a détériorés.

Le papier enduit avec la même émulsion se comportera d'une manière totalement différente s'il est séché rapidement, à une température relativement basse. Il sera impressionné plus vigoureusement avec une belle teinte bleu pourpre.

Le virage se fera plus vite et mieux dans le bain d'or et le papier se conservera mieux jusqu'à ce qu'on en fasse usage. Les différences sont assez considérables pour étonner et embarrasser ceux qui ne sont pas familiarisés avec cette partie spéciale de la fabrication.

Ces faits si simples ne sont pas très connus, et sont la cause de bien des assertions erronées dans la littérature photographique relativement aux mérites respectifs de certaines formules d'émulsion pour les papiers sensibles.

Nombre d'expérimentateurs, suffisamment au courant de cette délicate question, ont attribué les différences dans les résultats aux variations dans les proportions et la nature de leurs pro-

(1) Lu devant le Ve Congrès international de chimie appliquée à Berlin.

duits chimiques, alors qu'elles étaient dues surtout aux variations des conditions hygrométriques de l'atmosphère pendant le séchage du papier.

Cette influence du temps du séchage est plus ou moins visible selon la composition chimique particulière de chaque émulsion ; cependant on peut dire que même les papiers d'impression au collodion y sont sujets.

Indépendamment du retard apporté dans le séchage et des inconvénients qui en résultent, l'humidité de l'atmosphère joue aussi un rôle au cours de l'opération du couchage. Avec les émulsions gélatinées, elle retarde la prise.

La prise de la couche de gélatine est surtout due à l'abaissement de la température de l'émulsion sur le papier. Dès que l'émulsion, qui est appliquée en couche au moyen d'une machine spéciale, vient en contact avec l'atmosphère plus froide, elle se fixe, mais on ne doit pas oublier que, même dans cette opération, l'évaporation joue un rôle par ce fait que l'émulsion liquide qui présente une très grande surface, a une tension spécifique de vapeur et cède de son eau à l'atmosphère — avec plus ou moins de rapidité, selon les conditions hygrométriques.

Si cet air est relativement sec, l'évaporation sera plutôt active et, par suite, comme conséquence immédiate, la couche de liquide subira un abaissement de température de l'air ambiant. Il en résultera une prise rapide et complète, même à une température de l'*air ambiant* qui, dans d'autres conditions hygrométriques, serait absolument défavorable.

Tous ces inconvénients peuvent être encore aggravés par des phénomènes de tension capillaire de la surface du fluide, ou par l'absorption capillaire qui se produit dans la masse fibreuse du papier, de manière à amener une séparation partielle des sels solubles et insolubles dont se compose l'émulsion, séparation grâce à laquelle une partie des sels peuvent, jusqu'à un certain point, pénétrer dans la masse du papier au lieu de rester simplement à la surface.

Ce dernier cas se produit plus souvent avec le papier brut qui, pour une raison quelconque, n'était pas très sec ou avait absorbé l'humidité de l'air. Avec les papiers au collodion, dans une pièce humide, cela peut aussi avoir une influence fâcheuse sur la qualité du papier. L'éther, l'alcool ou tout autre dissolvant organique du même genre s'évaporent rapidement à la température ordinaire et absorbant par suite l'humidité, peuvent refroidir le papier au-dessous du point de rosée, ce qui peut avoir pour résultat immédiat de faire déposer l'humidité condensée sur la surface dudit papier et de compromettre ainsi la bonne qualité du produit final. Ajoutons cependant, qu'avec l'émulsion au collodion, cet inconvénient peut être plus ou moins évité en élevant la température.

Ainsi qu'il a été dit plus haut, les variations dans la somme d'humidité de l'atmosphère ne sont pas aussi extrêmes dans les pays européens que dans certaines parties des Etats-Unis. A New-York, par exemple, les conditions atmosphériques en été, occasionnent quelquefois d'assez sérieuses difficultés aux fabricants de fournitures photographiques.

En juin, juillet, août et septembre, des températures de près de 37° C. dans le jour et à l'ombre sont très fréquentes. L'hygromètre accuse des points de rosée de 24° C. et au delà ; en d'autres termes, les objets refroidis au-dessous de 24° C. condensent à leur surface l'humidité contenue dans l'air, de sorte que dans de semblables conditions, le papier conservé à cette température, au lieu de sécher, devient humide.

J'aurai tout à l'heure à donner quelques extraits des observations officielles réunies par le Bureau météorologique des Etats-Unis concernant la Ville de New-York ; elles vous mettront à même d'apprécier le contraste extrême entre l'atmosphère extraordinairement sèche de l'hiver et la chaleur brûlante des jours d'été.

Je désire rappeler votre attention sur le fait que ces observations météorologiques sont toutes faites dans l'endroit le plus frais et le plus exposé à la brise de tout New-York, sur le toit d'un édifice à vingt-deux étages et que ces indications ne donnent, en aucune façon, une idée exacte des conditions beaucoup plus pénibles de la rue au point de vue de la température, ni celles de la campagne dans les lieux moins élevés. Tandis que dans les tableaux officiels, les points de rosée de 24° C. sont enregistrés comme un maximum, je sais, par mes observations journalières dans une usine de la campagne, que les points de rosée de 24° C., 25° C. et 26° C. sont très fréquents.

Afin de vaincre les difficultés qui résultent de ces conditions désavantageuses, on a essayé, depuis un certain nombre d'années, de se servir de machines à glace pour refroidir artificiellement la température des *salles de prise*. Cela facilite assurément le fixage des émulsions de gélatine, mais ne supprime pas l'inconvénient le plus sérieux, c'est-à-dire la lenteur du séchage ; en réalité, en abaissant la température de l'air, on l'amène plus près du point de rosée. En 1895, j'ai essayé de résoudre ce problème en prenant un autre point de départ et en utilisant des appareils réfrigérants, non pour refroidir, mais surtout pour enlever l'humidité de l'air et précipiter celle-ci sur les serpentins réfrigérants sous forme de glace. Cet air ainsi refroidi et débarrassé de son humidité a été amené à l'état très sec ; là, il a été réchauffé et porté à une température convenable au moyen de serpentins à vapeur.

Quelques températures et points de rosée pris par le bureau météorologique des États-Unis a New-York au cours de l'année 1901

	Point de rosée	Température	
	Degrés C.	Degrés C.	
3 janvier	13	8	
4 »	13	7	
18 »	17	10	
20 »	18	13	
5 février	14	7	
6 »	17	7	
13 »	16	11	
23 »	17	4	
27 »	15	4	
		Minimum	Maximum
28 juin	21	26	33
29 »	21	31	34
30 »	22	31	34
1er juillet	22	23	27
3 »	23	27	34
5 »	22	24	32
16 »	24	27	30
18 »	23	28	32
3 août	22	27	30
10 »	23	28	31
17 »	23	28	30
20 »	23	26	28
22 »	23	25	28
23 »	22	25	29
12 septembre	22	26	26

Mes premiers essais, dans ce sens, furent suffisamment heureux pour justifier la dépense d'une installation plus importante. Depuis ce moment, cette méthode a donné d'excellents résultats et plusieurs fabricants de papiers photographiques ont adopté un dispositif analogue.

Ce procédé peut s'employer de bien des manières différentes. L'une consiste à avoir une surface de serpentins avec circulation d'eau salée ou d'ammoniaque. Avant d'entrer dans la chambre de séchage principale, l'air frappe ces serpentins et la vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère se condense immédiatement et se congèle sur les serpentins ; cet air froid est ensuite chauffé à la température voulue.

Dans certains cas, lorsque l'usine est située dans une grande ville ou lorsqu'on a lieu de croire que l'air extérieur est sujet à renfermer des poussières nuisibles, le même air est employé plusieurs fois et ne quitte pas la chambre de séchage, excepté pour être attiré au moyen d'un aspirateur dans la chambre réfrigérante où il peut déposer sous forme de glace, toute l'eau qu'il avait absorbée dans la chambre de séchage et l'air ainsi desséché est chauffé de nouveau et refoulé dans la chambre de séchage pour recommencer indéfiniment les mêmes fonctions.

Une installation de ce genre, pourvue d'un matériel réfrigérant de proportions convenables, permet de lutter avec succès contre les conditions atmosphériques les plus défavorables et donne le moyen d'obtenir une régularité parfaite dans les opérations industrielles et dans la qualité du produit.

Jusqu'ici, nous n'avons insisté que sur les inconvénients causés par l'excès d'humidité de l'air. Il nous faut mentionner maintenant que l'air très sec peut, avec certaines espèces de papiers, occasionner d'autres inconvénients sérieux. Par exemple, à New-York, il arrive régulièrement pendant les mois d'hiver, que les points de rosée s'abaissent d'une façon anormale et que la proportion d'humidité de l'air, devienne presque nulle. Il en résulte une production d'électricité statique par friction ou pression avec une facilité presque incroyable.

Mes amis américains pourront vous dire qu'il leur arrive fréquemment, en hiver, lorsqu'ils marchent sur le tapis du vestibule d'un hôtel, avec une clé à la main, qu'une étincelle électrique, petite, mais brillante se produise dès que la clé touche le métal de la serrure. Il arrive souvent aussi que, lorsqu'on déchire une feuille de papier, les morceaux restent collés à la main, parce qu'ils sont chargés d'électricité.

Il n'est donc pas étonnant que, dans les fabriques, les courroies se chargent de tant d'électricité que des étincelles se produisent, atteignant, dans certains cas, une longueur de 0,30 m. et plus.

Mais ce phénomène devient extraordinairement désagréable lorsqu'on a affaire à de grandes quantités de papier photographique, sur le rouleau ou sur la machine à couper. Cet inconvénient

se produit avec le papier brut dès qu'il passe de la machine à papier dans les calandreurs et qu'il est roulé. Il se charge de tant d'électricité statique qu'il émit une multitude de longues étincelles qui pétillent avec un bruit distinct.

Sous ces décharges d'électricité statique, le papier attire toutes les poussières qui flottent dans l'air et toutes les particules ou petits objets qui peuvent se trouver près de la substance du papier. Pour remédier à cet inconvénient, plusieurs méthodes peuvent être employées. Toutes tendent à réduire les décharges électriques du papier. On peut y parvenir en attachant, par exemple, une légère chaîne métallique par les deux bouts sur le cadre de la machine, et en tenant la chaîne assez lâche pour qu'elle traîne sur la trame mobile du papier. Les chaînes de cuivre ou d'acier ne peuvent être employées à cet effet, car elles pourraient s'user et laisser des particules métalliques nuisibles.

Les chaînes en argent conviennent mieux.

Au lieu de chaînes, je me suis servi aussi de peignes métalliques dont les pointes métalliques arrivaient à 1 centimètre de la trame mobile du papier.

Une méthode très efficace pour prévenir les effets de l'électricité statique dans les pièces où l'on calandre du papier enduit de sulfate de baryte consiste à saturer l'atmosphère d'humidité au moyen d'injections de vapeur très chaude, ou mieux à placer un appareil spécial destiné à produire mécaniquement des pulvérisations d'eau dans l'atmosphère ; on obtient ainsi le même résultat qu'avec la vapeur, sans élever la température.

J'ai, de plus, trouvé avantage à tenir les planchers de la pièce dans un état d'humidité en arrosant légèrement, plusieurs fois par jour, avec de l'eau contenant environ 10 °/₀ environ de glycérine non purifiée.

Naturellement, toutes ces précautions n'étaient nécessaires que par les temps très secs.

L'enroulement et le coupage du papier sensibilisé peuvent aussi présenter des inconvénients lorsque l'air devient trop sec. Pour les papiers sensibles, ces inconvénients sont seulement de nature mécanique, c'est-à-dire qu'ils rendent, par exemple, les opérations plus difficiles. J'ai noté des cas où des papiers sensibles, gélatinés, très secs, laissaient échapper la couche sensible quand on les coupait dans ces conditions. D'autre part, les qualités chimiques générales des papiers sensibles sont meilleures lorsque ces papiers sont très secs.

Les choses changent lorsqu'il s'agit de « papiers développateurs ».

Lorsqu'ils sont enroulés ou lorsqu'on s'en sert étant trop secs, ils présentent des « taches de surface ». Il serait difficile de dire si elles sont produites simplement par la friction ou la pression mécaniques ou si l'électricité statique est pour quelque chose dans cet inconvénient. Quelle qu'en soit la cause, elles ne se voient que pendant le développement de l'image et apparaissent tantôt en lignes parallèles, tantôt en taches irrégulières correspondant aux parties de la surface un peu plus élevées et, par conséquent, venant plus en contact avec la couche suivante de papier.

Dans ces conditions d'extrême sécheresse, les particules de bromure ou de chlorure d'argent subissent une influence fâcheuse analogue à celle qui résulte de l'exposition à la lumière et l'altération devient évidente aussitôt qu'on applique le développateur.

Ces changements ne se produisent que dans les couches supérieures de la partie sensible et ne paraissent pas affecter les particules plus profondes ; ce qui l'indique, c'est le fait qu'il est possible d'enlever ces taches une fois que l'image photographique est développée, fixée et séchée, sans altérer l'image photographique normale.

On peut enlever ces taches en frottant la surface au moyen d'un coton trempé dans l'alcool. Un autre fait qui semble indiquer que ces taches de surface sont différentes de l'image latente est que l'addition d'une ou deux gouttes d'une solution de cyanure de potassium au développateur prévient leur apparition, tandis que l'image se développe comme à l'ordinaire.

Nous savons que la pression influence le bromure d'argent et fait qu'il est ensuite réduit par n'importe quel agent développateur ; nous savons aussi que les décharges statiques se produisent lorsque les pellicules sensibles ou papier au bromure sont enroulées rapidement et peuvent occasionner des taches spéciales qui deviennent visibles par le développement.

J'ignore jusqu'à quel point ces deux phénomènes contribuent à produire les défauts des papiers développateurs, indiqués plus haut, mais je sais que ces inconvénients se manifestent lorsque l'atmosphère est très sèche et qu'on peut facilement y obvier en ne manipulant le papier que dans des pièces où l'air est maintenu dans des conditions hygrométriques aussi normales que possible en élevant la proportion d'humidité.

Je concluerai en ajoutant que dans les fabriques de papier bien dirigées, les hygromètres et les électroscopes doivent être consultés aussi souvent que le thermomètre.

L'INDUSTRIE PHOTOCHIMIQUE DES ÉTATS-UNIS

Par M. Léo Backeland (1).

Lorsque Maddox imagina la plaque sèche, il pouvait difficilement prévoir l'immense impulsion que son invention allait donner à la photographie et que les applications toujours plus nombreuses de cet art allaient créer une nouvelle industrie chimique d'une importance considérable.

Jusque-là, ce qu'on appelait une industrie photochimique n'existait guère que sur une très petite échelle, mais peu après l'invention de l'émulsion de gélatine au bromure d'argent on a commencé à installer des fabriques de plaques sèches dans plusieurs pays.

Les premières entreprises de cette espèce étaient nécessairement de conception modeste, mais elles se développèrent bientôt dans des proportions considérables.

Les Américains ne furent pas longs à mettre à profit les occasions nouvelles qui s'offraient à leur esprit d'entreprise (bien connu). En fort peu de temps, ils ont réussi à donner à cette industrie une importance et un développement extraordinaires.

En laissant en dehors de nos évaluations l'industrie très importante des appareils et instruments photographiques et d'impression photochimique et en limitant notre rapport aux branches plus directes de l'industrie photochimique, j'estime qu'au cours de l'année 1902, le capital engagé aux Etats-Unis pour la fabrication des plaques sèches, du papier, des pellicules, des développateurs et des divers produits chimiques employés pour les usages photographiques, a atteint la somme de 10 à 12 000 000 de dollars et que le nombre des ouvriers employés dans ces industries dépasse 2000.

Une seule compagnie qui fabrique tous les produits photographiques vient d'engager 24 000 000 de dollars dans son entreprise et emploie plus de 4 000 personnes ; ses bénéfices annuels ont atteint environ 3 000 000 de dollars.

Si nous considérons qu'il y a quelque vingt ans, il n'existait pas d'industrie de ce genre digne d'être mentionnée, il faut reconnaître que le développement de l'industrie photochimique aux Etats-Unis a été extraordinaire.

Tout tend à démontrer que cette nouvelle branche d'industrie se développera encore davantage dans les années à venir.

Il peut, par conséquent, sembler intéressant de condenser dans un résumé rapide l'histoire du développement des branches les plus importantes de cette nouvelle industrie.

Plaques sèches. — A ma connaissance, les premières fabriques de plaques sèches aux Etats-Unis ont été installées il y a environ vingt ans, à Philadelphie-Pa., Saint-Louis, Mo et Rochester, N. Y. C'est surtout pour cette raison que ces deux dernières villes sont demeurées les centres les plus importants pour la fabrication des produits photographiques. Je désire ajouter toutefois que plusieurs autres parties des Etats-Unis ont des entreprises similaires de grande importance.

Le développement de l'industrie des plaques sèches a été graduel. Les premières plaques sèches avaient été entièrement enduites à la main, mais il devient bientôt évident que des machines spéciales seraient préférables pour cet usage.

Les salaires des ouvriers expérimentés étaient deux ou trois fois plus élevés que ceux donnés en Allemagne. Tout ce qui peut épargner une dépense de main-d'œuvre, est de la plus extrême importance aux Etats-Unis,aussi le résultat est que le travail à la machine a tué la main-d'œuvre et que le lavage, le couchage, le coupage et bien d'autres opérations sont maintenant effectuées au moyens d'appareils mécaniques spéciaux.

Toutes les usines où l'on fabrique avec succès les plaques sèches ont maintenant un matériel bien installé pourvu d'une puissance mécanique sérieuse et possèdent des machines réfrigérantes d'une dimension suffisante pour éliminer complètement l'influence fâcheuse de conditions climatériques extrêmement variables.

Les plaques orthochromatiques à double couches et les plaques anti-halo sont fabriquées depuis un certain nombre d'années et, d'une manière générale, la qualité des plaques sèches manufacturées aux Etats Unis soutient très bien la comparaison avec les mêmes produits fabriqués dans les autres pays.

En ce qui concerne les matières premières, je dois mentionner que le verre est presque exclusivement importé de Belgique et d'Angleterre, quoique l'industrie du verre à vitre et des plaques de verre, ait pris des proportions considérables aux Etats-Unis.

Toute la gélatine est encore importée, quoique les Etats-Unis produisent tous les ans de grandes quantités de gélatine et de colle et possèdent en plus grande abondance les matières premières convenables que tout autre pays d'Europe.

(1) Lu devant le 3e Congrès International de chimie appliquée à Berlin.

Le nitrate d'argent et le bromure de potassium sont d'excellente qualité et fabriqués aux Etats-Unis.

Je dois mentionner ici une branche secondaire de cette industrie, c'est-à-dire la fabrication de ce qu'on appelle les Plaques *Ferrotype*. Elles sont faites au moyen de plaques d'acier minces et flexibles, recouvertes des deux côtés d'un vernis sombre inattaquable par les acides et revêtues d'une très mince couche d'une émulsion de gélatine au bromure d'argent. Leur unique but est de produire des positifs directs dans la chambre obscure à peu près de la même manière que l'ancien procédé Ferrotype par le collodion humide.

On les développe et on les fixe comme à l'ordinaire, puis on les met dans une solution de chlorure mercurique qui blanchit l'image et la fait apparaître comme un positif.

Papiers sensibilisés. — Jusqu'à il y a environ douze ans, on employait presque exclusivement le papier albuminé aux Etats-Unis. On faisait également usage d'une certaine quantité de papier au platine et d'une très petite quantité de carbone. Tous ces papiers étaient importés d'Europe.

En 1884, l' « Eatsman Company », commença à fabriquer le papier au bromure pour les impressions par contact et les agrandissements. Peu après, cette même compagnie introduisit une variété de ce papier pour être employée sous forme de rouleau pour obtenir des négatifs dans les Kodaks.

Deux ans plus tard, cette même compagnie introduisait ce qu'on appelle la « stripping film » pellicule qui différait du papier au bromure ordinaire en ce que la couche d'émulsion, sensible était rendue insoluble au moyen de l'alun de chrome et reposait sur une couche inférieure de simple solution de gélatine, de sorte qu'après le développement, on pouvait appliquer la surface impressionnée du négatif humide sur une plaque de verre et ensuite, en plongeant le tout dans de l'eau chaude, la couche soluble de gélatine se trouvait dissoute et l'on pouvait détacher le papier en laissant l'image sur le verre.

On pouvait, au lieu de verre, se servir de n'importe quel support transparent et flexible, comme le celluloïd, par exemple.

Ces « stripping films » donnaient d'excellents résultats quand elles étaient nouvellement préparées ; toutefois, au bout de peu de temps, elles ne se détachaient plus parce que, par suite d'un phénomène de diffusion, le sel de chrome de la partie supérieure de l'émulsion pénétrait dans la couche inférieure de gélatine, rendant cette dernière insoluble.

Quelques années plus tard, on cessa de fabriquer ce papier, parce que les pellicules transparentes roulables répondaient mieux aux mêmes besoins.

Vers 1887, on commença à fabriquer des papiers émulsionnés aux Etats-Unis, de deux genres à la fois au collodion et à la gélatine, mais les photographes ne se décidèrent que lentement à faire usage de ces nouveaux papiers et ce n'est qu'après un assez grand nombre d'années qu'ils commencèrent à abandonner l'usage du papier albuminé.

Jusqu'en 1893, la grande objection faite aux papiers émulsionnés était leur difficulté de manipulation jointe à ce fait qu'à moins d'être virés dans un bain combiné, ils ne pouvaient donner de bons résultats et on s'aperçut bientôt que les impressions ainsi virées n'avaient que de très douteuses qualités de durée.

Vers cette époque, Backeland inventa le premier papier gélatiné, avec une pellicule insoluble qui pouvait être virée et manipulée comme le papier albuminé.

La principale substance nouvelle de ce papier était le monochloroacétate de chrome qui produit du monochloroacétate d'argent et qui, en durcissant la gélatine, rend la pellicule insoluble.

Peu après, les propriétés durcissantes du formaldéhyde furent découvertes et la plupart des fabricants essayèrent de durcir la pellicule de gélatine au moyen de ce produit ; mais quelque temps après, on commença à constater certains inconvénients qui ont rendu très prudent au sujet de l'emploi de ce produit chimique. En même temps, les papiers au collodion firent leur apparition et les qualités de tous ces produits devinrent bientôt tellement supérieures à celles du papier albuminé que ce dernier a été remplacé presque complètement par les papiers émulsionnés.

Il y a bien des années, de nombreux essais avaient été faits pour employer le papier au bromure pour les impressions de contact et en 1893, fut fondée à New-York la première grande usine pour l'impression et le développement automatiques sur une échelle commerciale. Pour donner une idée de l'entreprise, je pourrais mentionner qu'en 1894, on employa, pour une seule commande, plus de 100 000 mètres de papier au bromure d'une largeur de 65 centimètres.

Le procédé était extrêmement pratique et donnait d'excellents résultats ; malheureusement cette tentative n'eut pas, au point de vue financier, le même succès qu'elle a obtenu depuis en Allemagne où on l'a recommencée ensuite. La raison la plus sérieuse de cet échec était que ce procédé ne pouvait guère soutenir la concurrence des procédés photomécaniques moins dispendieux qui, à cette époque, avaient déjà atteint aux Etats-Unis un degré extraordinaire de perfection.

Il existe une sorte de papiers développateurs dont la fabrication a pris d'étonnantes proportions dans ce pays pendant les dix dernières années. Je veux parler ici des papiers genre Velox connus également en Amérique sous le nom de « gaslight papers ».

Ces papiers ont été décrits à tort dans plusieurs publications comme papiers au bromure ou comme papiers chlorobromurés tandis qu'ils sont à base de chlorure d'argent et préparés dans des conditions particulières.

Les essais faits pour fabriquer et introduire des papiers similaires avaient échoué lorsqu'en 1893, Backeland imagina un procédé pratique pour fabriquer en grande quantité et dans des conditions uniformes les papiers désignés sous le nom de Papiers Velox en même temps qu'il publiait une méthode simple pour obtenir des impressions à la lumière du gaz.

Depuis cette époque, la consommation de ces papiers n'a fait qu'augmenter et plusieurs fabricants produisent actuellement d'excellentes variétés de papiers similaires qui sont vendus sous des noms de marques différents.

Le seul fait que ces papiers peuvent être impressionnés dans n'importe quelle pièce, à la lumière d'une lampe ordinaire a considérablement augmenté la consommation des articles photographiques en général, l'impression étant ainsi complètement indépendante de la lumière du jour. Des essais ont été faits aussi pour introduire d'autres genres de papiers dont la substance sensible était composée de sels d'urane ou de sels de fer unis à des sels d'argent ou à des sels de platine. La plupart de ces papiers n'ont eu qu'un succès de courte durée, surtout à cause de leurs tendances hygroscopiques qui rendent leur préparation et leur conservation très incertaine et leur emploi très difficile pendant les fortes chaleurs de l'été.

Le papier au phosphate d'argent — dont Tyfe s'était d'abord servi en 1830, ensuite Lyte Lumiers et d'autres — s'est de nouveau rappelé à notre attention au cours de ces dernières années comme base de papier sensibilisé. Quoique les résultats indiquent, à n'en pas douter, qu'on peut avec ce papier faire d'excellent travail, l'usage de ce produit semble assez limité jusqu'ici.

Des impressions bleues par le procédé au ferrocyanure sont très en vogue aux Etats-Unis pour les copies de dessins. Presque tout le papier bleu d'impressions est fabriqué ici et il en est importé peu d'Europe.

Jusqu'en 1895, tout le papier photographique était importé d'Europe ; c'est cette année là que Backeland réussit à utiliser le papier américain fait avec des substances très pures ; la quantité très considérable de produit qui a été employée depuis, indique qu'il ne s'agit plus que d'une question de temps et que la production locale rendra probablement bientôt l'importation inutile.

Actuellement, cependant, une grande quantité de matières premières est encore emportée d'Europe.

Le papier enduit de baryte était autrefois entièrement importé d'Europe ; mais depuis un certain nombre d'années, tous les grands fabricants de papiers sensibilisés ont installé leurs usines dans ce sens.

Il y a deux ans un gros fabricant de papier sensibilisé a ajouté à son matériel une fabrique complète de papier et peut à présent contrôler la fabrication du papier sensibilisé depuis les chiffons qui forment la matière première jusqu'au produit final.

En dehors du papier et de la gélatine, le sulfate de baryum est le seul produit important qui soit encore importé d'Europe.

La nitro-cellulose et les différents dissolvants employés pour les émulsions au collodion sont tous fabriqués aux Etats-Unis.

Pellicules. — Jusqu'en 1887, Carbutt de Philadelphie se servait de feuilles de celluloïd transparentes et flexibles qu'il enduisait d'une émulsion de bromure ordinaire pour remplacer les plaques sèches. Ces pellicules étaient plates et cependant flexibles et pouvaient s'employer dans n'importe quel support de plaques ordinaires.

Malheureusement, le celluloïd employé pour cet usage avait une fâcheuse influence sur le bromure d'argent et ces pellicules s'abîmaient quand on les gardait trop longtemps en magasin.

Ce n'est que lorsque le support flexible fut fait avec une solution évaporée de nitro-cellulose que ces inconvénients disparurent.

En 1887, Goodwin demanda un brevet pour une pellicule flexible fabriquée d'après ce principe et enduite d'une émulsion de bromure d'argent, mais cette demande ne lui fut accordée que dix ans plus tard. Dans l'intervalle, la Cie Eastman avait obtenu un brevet analogue sur la demande de Reichenbach et fabriquait depuis des pellicules en rouleaux, transparentes, sur une grande échelle ; sa production suffit à la consommation du monde entier.

Récemment la fabrication de ce même papier a été reprise avec succès par d'autres maisons qui emploient le procédé breveté de Goodwin. Un procès en contrefaçon de brevet est actuellement intenté à la Cie Eastman devant les tribunaux des Etats-Unis et il peut se passer quelque temps avant que le jugement soit rendu dans cette affaire.

Dans l'édition de 1903, de *Photographie mit Bromsilber Emulsionen* D'EDER, il est indiqué à tort que ce procès a été gagné par la Cie Eastman.

On a rencontré au début dans la fabrication de ces pellicules transparentes en rouleaux de sérieuses difficultés pratiques qui ont entraîné une perte considérable de capital ; mais aujourd'hui grâce aux perfectionnements imaginés, on peut faire usage de pellicules avec autant de confiance que s'il s'agissait des meilleures plaques sèches.

La consommation de ces pellicules a atteint des proportions énormes, surtout depuis l'invention de ce qu'on appelle la cartouche qui permet de changer une bobine de pellicules en plein jour.

Dernièrement, on a commencé à se servir d'un ingénieux petit appareil qui permet de développer et de fixer automatiquement ces mêmes pellicules en plein jour.

Produits chimiques. — Les développateurs organiques sont presque tous importés d'Europe et ont presque entièrement remplacé l'ancien développateur à l'oxalate de fer. On a dernièrement fabriqué du pyrogallol aux Etats-Unis et il n'y a pas de raison pour qu'on ne continue pas à l'y fabriquer dans des conditions plus avantageuses qu'en Europe.

Quoique ces nouveaux développateurs organiques soient très employés par les amateurs surtout, la plupart des photographes professionnels préfèrent encore se servir de pyrogallol. Un grand nombre de fabricants ont entrepris la vente de développateurs tout préparés dans des tubes en verre, tablettes, capsules, cartouches etc. Ces préparations trouvent une vente croissante parmi les amateurs qui forment une proportion très importante des consommateurs d'articles photographiques.

Les qualités inférieures d'hyposulfite de soude sont importées ; une qualité meilleure qui se vend à un prix beaucoup plus élevé est d'origine locale et est présentée en petits cristaux pulvérulents. Le carbonate de soude et le sulfite de soude de très bonne qualité se fabriquent aux Etats-Unis. Ces deux sels se vendent de préférence à l'état sec, c'est-à-dire, débarrassés d'une partie de leur eau de cristallisation. On obtient ce résultat en les séchant à une température modérée qui donne un sel partiellement déshydraté sous forme pulvérulente qui les rend d'un usage commode.

Ces cristaux ont un avantage considérable sur les cristaux ordinaires en ce sens qu'ils ne se liquéfient pas pendant les chaleurs de l'été.

Tous les autres produits chimiques de moindre importance employés dans les industries photochimiques sont en partie importés, en partie fabriqués aux Etats-Unis.

BROMURE D'ARGENT CENTRIFUGÉ POUR LES ÉMULSIONS DE BROMURE

Par **M. Léo Backeland** (1).

Il y a un grand nombre d'années, la machine centrifuge était recommandée pour la séparation du bromure d'argent des émulsions de gélatine.

La machine qu'on employait ordinairement à cet effet consiste surtout en un tambour en bronze doublé d'argent d'environ 40 centimètres de largeur, à parois solides non perforées, et suspendu au centre au moyen d'un double bouton faisant saillie dans le fond.

Lorsqu'une émulsion gélatinée de bromure d'argent est introduite dans ce récipient qui tourne avec une grande rapidité, les particules de bromure d'argent, par suite de leur densité plus élevée, se trouvent pressées davantage contre les parois, où elles se réunissent en une masse consistante, tandis que la solution gélatinée contenant des sels solubles, quitte le récipient près du centre, par l'ouverture circulaire ménagée dans le couvercle.

Dans son ensemble, l'opération ressemble beaucoup à celle qui a lieu dans un séparateur centrifuge pour l'écrémage.

Les fabricants d'émulsion de bromure d'argent ont des opinions très différentes, quant aux avantages pratiques de la méthode centrifuge et j'en connais plus d'un qui assure n'avoir jamais obtenu par ce moyen de résultats satisfaisants.

D'autre part, en parlant d'après mon expérience personnelle, je puis affirmer qu'un bromure d'argent centrifugé convenablement préparé donnera des émulsions au moins aussi bonnes que celles qu'on obtient par n'importe quelle autre méthode et cela, avec une régularité et une simplicité bien supérieures à celles de la méthode de lavage.

Je ne puis donner de meilleure preuve de la régularité et de la simplicité de ce procédé qu'en mentionnant qu'il y a quelques années, on a fabriqué sous ma direction, environ 100 000 mètres

---

(1) Lu devant le cinquième congrès de chimie appliquée à Berlin.

de papier au bromure d'environ 63 centimètres de largeur qui devait avoir la même qualité — ne représentant qu'une seule et même commande — et être employé à un seul et même usage dans les mêmes conditions.

Si l'on veut utiliser avec succès une machine centrifuge, un grand nombre de facteurs doivent être pris en considération. En dehors de la nécessité évidente d'avoir une machine d'excellent fonctionnement au point de vue mécanique et de vitesse toujours égale, je pourrais indiquer les conditions suivantes qui sont absolument nécessaires pour obtenir un résultat satisfaisant :

La machine centrifuge doit toujours être actionnée à la même température. On y parvient en plaçant la machine dans une pièce où l'on peut maintenir la température aussi constante que possible en toutes saisons. Il vaut mieux adopter une température normale relativement élevée pour obtenir plus facilement la régularité dans la fabrication. Par les jours froids, il est toujours moins difficile d'élever artificiellement la température que de refroidir la pièce en été.

Pour les Etats-Unis, on a reconnu qu'une température de 3o° C à 35° C était très pratique. Cette température est très bien tolérée par les employés, surtout si la chambre centrifuge est isolée des autres et s'ils ne sont pas obligés d'y demeurer pendant tout le temps de l'opération.

Si la pièce n'est pas toujours chauffée à la même température, il se produit de grandes variations dans la qualité du bromure d'argent ainsi séparé, car l'émulsion est plus ou moins activée selon le degré de température. Le flux de l'émulsion initiale a besoin d'être réglé de manière à toujours laisser couler le liquide avec la même vitesse afin qu'une quantité déterminée d'émulsion mette invariablement le même temps à traverser la machine centrifuge.

Toute variation dans le débit modifiera profondément la qualité ultérieure du produit final.

La méthode la plus rationnelle consiste à préparer l'émulsion initiale par petites quantités à de courts intervalles et d'introduire ces préparations partielles dans la machine à des intervalles de 3o minutes au plus ; cela permet d'éviter que les dernières portions d'un bromure d'argent obtenu en une seule fois ne viennent plus à maturité que les premières.

Dès que le bromure d'argent est séparé du liquide et se trouve par suite pressé contre les parois du tambour, il ne se produit plus de nouveaux changements appréciables dans les qualités photochimiques, probablement parce que le produit n'est plus entouré de sels ou de solution ammoniacale qui, dans les conditions habituelles, a une influence mûrissante sur ce composé d'argent. Il n'y a pas lieu d'introduire l'émulsion dans la machine centrifuge plus lentement qu'il n'est strictement nécessaire pour séparer tout le bromure d'argent, à l'exception des fractions trop petites pour être bien séparées par la force centrifuge ; encore faut-il que ces particules soient extraordinairement petites ou qu'une certaine quantité de bromure d'argent reste à l'état colloïdal dans le milieu gélatineux ou qu'il soit complètement dissous par les sels alcalins ou l'ammoniaque contenus dans le liquide. La pratique seule pourra indiquer les règles certaines pour chaque espèce particulière d'émulsion.

Si le bromure d'argent séparé d'une émulsion au moyen de la force centrifuge se dépose contre la paroi du tambour centrifuge, il se trouvera de plus en plus serré contre cette paroi et après un laps de temps suffisant, il deviendra assez dur pour acquérir des propriétés physiques qui rendront sa désagrégation difficile et empêcheront de le réincorporer dans une solution de gélatine.

Mon expérience personnelle m'a également démontré que les propriétés photochimiques, d'un bromure d'argent si fortement pressé, se trouvent modifiées au point de le rendre sans valeur pour les usages photographiques. C'est une des raisons pour lesquelles la quantité de bromure d'argent séparé en une seule opération ne doit pas dépasser ce que l'expérience a démontré être un maximum pour chaque espèce d'émulsion.

Dans la pratique, j'autorise une quantité d'émulsion correspondant à environ 5 kilogrammes de nitrate d'argent pour une seule opération ; après quoi, le tambour centrifuge est vidé.

Les premières machines centrifuges pour les émulsions de bromure ont été faites en bronze, revêtu d'une forte couche d'argent, et la majeure partie des machines de ce genre employées aujourd'hui sont encore faites de cette manière.

Cette couche d'argent entraîne de sérieux inconvénients quant aux irrégularités possibles dans la qualité du bromure d'argent.

Toutes les fois que la couche d'argent s'use et qu'une partie du bronze se trouve exposée à l'action de l'émulsion, il se produit une légère corrosion, surtout si la solution renferme de l'ammoniaque ou des sels d'ammoniaque. L'action galvanique et l'électrolyse en seront la conséquence et deviendront la cause de mystérieux défauts dans l'émulsion de bromure.

Dans certains cas, l'électrolyse des tambours centrifuge est assez forte pour produire de petits creux dans le métal du tambour.

Il y a quelques années, je suis arrivé à la conclusion que les seuls tambours centrifuges à employer pour la séparation du bromure d'argent sont ceux qui sont en argent pur, ce qui revient moins cher et convient aussi bien que les tambours en bronze revêtus d'une forte couche d'argent. Cette sorte de tambours supporte très bien l'usure de la fabrication régulière et peut s'obtenir à un prix relativement peu élevé.

Dans les tambours de fabrication courante, le couvercle est vissé sur le corps du tambour et toutes les fois qu'on enlève ou qu'on remet le couvercle, une certaine quantité de métal se trouve mécaniquement enlevée par la friction qui, au bout de quelque temps, expose le métal à une corrosion rapide.

Le fil de la vis s'use et il arrive fréquemment alors que le couvercle saute au moment où la machine est en mouvement, ce qui est non seulement fort dangereux, mais de plus, détruit les résultats de toute l'opération.

Pour ces motifs, il est de beaucoup préférable de fixer le couvercle au moyen de boulons et d'écrous.

Le bromure d'argent séparé d'une solution de gélatine dans la machine centrifuge contient toujours une proportion plus ou moins grande de substance gélatineuse organique. Celle-ci peut être réduite à un minimum en traitant à l'eau chaude le bromure d'argent qui a été séparé en premier lieu, puis en le pulvérisant au mortier et en l'introduisant de nouveau dans la machine centrifuge. Si l'on répète cette opération plusieurs fois, presque toute la matière organique peut être éliminée.

Pour les usages pratiques, il n'est ni nécessaire, ni désirable de purifier le bromure d'argent au delà de certaines limites. L'expérience m'a appris au contraire que le bromure d'argent qui a passé une fois dans la machine centrifuge donnera une émulsion bien plus satisfaisante que s'il avait été traité ainsi plusieurs fois.

Lorsqu'on a acquis quelque habitude de la machine centrifuge, on est à même de juger des futures qualités de l'émulsion d'argent d'après la manière dont le bromure d'argent séparé se comporte dans le tambour. Un dépôt mou qui adhère facilement au doigt en donnant au toucher une impression de graisse indique un bromure d'argent dense et plutôt « lent » ; un dépôt dur et sec donne l'indication des qualités opposées.

J'ai trouvé utile dans la pratique de faire subir au dépôt de bromure d'argent un lavage superficiel de manière à le débarrasser de tout excès de solution de gélatine adhérente. Ce lavage enlève la majeure partie des matières organiques, l'ammoniaque et les sels dissous.

La meilleure manière d'arriver à ce résultat est d'introduire dans la machine centrifuge, après la dernière portion d'émulsion, une quantité déterminée d'eau distillée tiède.

Lorsqu'on a arrêté définitivement la machine, on enlève avec soin l'eau qui reste encore en tenant le récipient renversé sans dessus dessous pendant quelques secondes ; après quoi, le couvercle de la machine centrifuge peut être ôté.

Un moyen pratique pour détacher le dépôt de bromure d'argent consiste à employer une forte et large spatule en corne. Une certaine quantité de bromure d'argent reste fixée aux parois ; mais on peut l'enlever en frottant doucement au moyen d'un morceau de caoutchouc noir de Para, en ayant soin d'humecter en même temps la masse adhérente avec de l'eau tiède. Si l'on opère avec soin, la perte de bromure d'argent est presque nulle.

La quantité d'eau à employer pour détacher le bromure d'argent doit être déduite de la quantité totale d'eau qui sera ajoutée ensuite avec la gélatine pour la préparation finale de l'émulsion.

J'ai trouvé pratique de conserver le bromure d'argent ainsi séparé dans des vases en porcelaine soigneusement couverts et cela pendant fort longtemps. Chaque vase portait une étiquette mentionnant en détail la date de la préparation, la quantité, la qualité, etc.

J'ai pu ainsi garder un assortiment des différentes qualités de bromure d'argent de manière à l'avoir tout prêt à être employé instantanément.

En mélangeant ce bromure avec la quantité voulue de solution de gélatine, je puis préparer en très peu de temps presque n'importe quelle sorte d'émulsion.

Tous ceux qui ont déjà préparé une émulsion de bromure comprendront facilement quelle énorme simplification a été introduite dans la délicate préparation du bromure d'argent et de ses émulsions.

J'ai fait plusieurs observations au sujet du temps pendant lequel on peut conserver une même préparation de bromure d'argent sans la voir s'altérer sensiblement.

Dans certaines expériences, j'ai gardé une préparation de bromure d'argent pendant plus de deux ans et j'ai pu m'en servir au bout de ce temps. Le seul changement était une légère augmentation de sensibilité et une certaine perte de densité.

Pour le bromure d'argent employé pour fabriquer le papier au bromure, il y a très peu de changement dans le bromure d'argent tout préparé, même au bout de trois ou quatre mois.

Je conseillerais d'éviter de garder ce produit dans des pièces trop chaudes ou exposées à des émanations de gaz nuisibles. Une cave fraîche, ou mieux une chambre réfrigérante sont les meilleurs endroits pour converser ce délicat produit.

Il est nécessaire que la masse de bromure d'argent se conserve humide et, dans aucun cas, on ne doit la laisser devenir sèche, car elle semble alors subir des modifications allotropiques qui entraînent des changements fâcheux dans les propriétés photochimiques.

Il est également de la plus extrême importance d'enlever les dernières traces d'ammoniaque ou de sels solubles au moyen d'un lavage final ainsi qu'il a été dit plus haut.

Si l'ammoniaque ou des sels solubles sont en présence, le bromure d'argent a une tendance à continuer à « mûrir » jusqu'à devenir impropre aux usages photographiques. Ceci s'explique probablement par la légère action dissolvante que l'ammoniaque et les sels solubles exercent sur le bromure d'argent, facilitant ainsi les changements physiques dans la dimension et la nature générale des particules de bromure d'argent.

Il n'est pas toujours facile de réincorporer le bromure d'argent centrifugé dans la solution de gélatine ; l'opération a besoin d'être menée avec le plus grand soin.

Je puis recommander la méthode suivante : Premièrement, dissoudre toute la gélatine dans une quantité d'eau minimum et conserver le reste de l'eau aussi chaude que la main peut le supporter. Mettre le bromure d'argent dans un grand mortier en porcelaine qui, en hiver, aura été préalablement chauffé en mettant dedans un peu d'eau chaude, de manière à éviter de refroidir la substance.

Si le bromure d'argent a été gardé en magasin, sous l'eau, enlever cette eau en prenant note de la quantité, de façon à la remplacer ensuite par une quantité d'eau équivalente quand on préparera l'émulsion finale.

Verser ensuite un peu d'eau chaude sur la masse de bromure d'argent et briser les morceaux de cette matière en la pulvérisant doucement à l'aide d'un pilon. Un peu après, la substance commencera à se désagréger suffisamment pour qu'on puisse tourner doucement le pilon, en tenant le bout entre le pouce, l'index et le médium et en décrivant un mouvement giratoire avec la partie inférieure du pilon.

Il faut éviter de piler trop fort, car les particules de bromure d'argent subiraient des changements qui pourraient produire des émulsions « troubles ».

Au bout de quelques minutes, on ne sent plus de gros morceaux au fond du mortier.

A ce moment, laisser le liquide à lui-même pendant environ trente secondes et ensuite enlever soigneusement le liquide laiteux et le verser dans la solution de gélatine chaude, tout en remuant cette dernière, en ayant bien soin de ne faire tomber que les particules du bromure d'argent bien en suspension, tandis que les grains plus lourds et plus grossiers restent dans le mortier. Ajouter encore de l'eau chaude et répéter la même opération plusieurs fois jusqu'à ce que tout le bromure d'argent ait été ainsi divisé, tenu en suspension dans l'eau et introduit dans la solution de gélatine.

Il est superflu de dire que, pendant tout ce temps, le mélange de gélatine doit être agité sans discontinuer de manière à faciliter l'incorporation complète de ses parties constitutives.

Il arrive presque toujours qu'une petite quantité de bromure d'argent à l'état de sable demeure au fond du mortier et semble se refuser à entrer en suspension dans l'eau. Cette substance grossière doit être considérée comme nuisible à l'émulsion et par conséquent être laissée de côté ; comme, dans une opération bien conduite, la quantité de ce sable bromuré est très petite, la perte qui résulte de ce fait est trop faible pour qu'il soit besoin de la mentionner.

Après ce que j'ai dit plus haut, il est bien évident que les différentes espèces de bromures d'argent « rapides » ou « lents » peuvent être préparées selon des proportions variables de manière à produire le mélange que l'on désire.

La proportion de gélatine et d'eau peut varier beaucoup selon l'usage particulier qu'on veut faire de l'émulsion et cette question dépend entièrement de la formule spécifique adoptée par chaque fabricant.

Si l'on a recours à la méthode indiquée plus haut, on peut préparer en même temps une quantité extraordinaire d'émulsion de bromure d'argent.

Les émulsions de bromure d'argent centrifuge, présentent un grand avantage en ce qu'elles ont toujours la même composition chimique, ce qui n'est pas le cas en général pour les émulsions travaillées qui peuvent retenir des proportions variables de sels solubles d'ammoniaque non éliminés, en même temps que des produits non définis dûs à la destruction partielle de la gélatine.

L'expérience m'a montré que les papiers, les plaques et les pellicules enduits d'émulsions centrifuges se conservaient généralement mieux et plus longtemps que les produits revêtus d'une couche d'émulsion *lavée*.

Toutes choses égales d'ailleurs, le pouvoir adhèrent d'une émulsion centrifuge sera plus grand que celui d'une émulsion *lavée* parce que la gélatine de la première est ajoutée toute fraîche et n'a pas eu l'occasion de subir de changements chimiques au cours de l'opération.

Grâce à la méthode centrifuge, décrite plus haut, le fabricant n'a plus à compter avec la qualité de l'eau employée pendant le lavage.

Tout le monde sait que dans le procédé du lavage, l'eau a une influence considérable sur l'émulsion ; le résultat final peut dépendre de sa composition chimique, bactériologique, des conditions mécaniques et aussi de la température de l'eau employée pour le lavage.

Toutes ces causes peuvent, surtout en été produire des irrégularités de fabrication et entraîner des pertes commerciales.

GRANDE INDUSTRIE CHIMIQUE

L'état actuel de l'industrie de l'acide sulfurique (1).

Par **M. G. Lunge.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1903, p. 689.)

L'élaboration du présent rapport m'a été grandement facilitée par deux circonstances. C'est tout d'abord le rapport présenté au dernier Congrès, à Paris, sur le même sujet par M. Pierron. Ce remarquable travail, inséré dans les Comptes Rendus du Congrès et dans divers journaux scientifiques (2), renferme une masse de détails que je ne reproduirai point ici, et me permet, sur presque tous les points, de ne pas remonter au delà de l'année 1900. La seconde circonstance favorable, c'est la publication prochaine de la troisième édition de mon *Manuel de l'industrie de la soude*, qui comprend l'industrie de l'acide sulfurique, auquel je viens de donner la dernière main.

Je n'ai pas l'intention de reproduire ici tous les détails que j'ai appris depuis 1900, pas plus que la liste des brevets obtenus ou de toutes les données qu'on peut trouver dans la littérature scientifique. Je pense bien plutôt faire un tableau aussi exact que possible de l'impression générale causée par les progrès les plus importants dans les diverses branches de cette industrie. Et je n'emprunterai pas seulement mes renseignements aux mémoires parus, mais surtout aux industriels que j'ai pu fréquenter et aux documents qui m'ont été transmis pour l'élaboration de mon livre.

Nous commencerons naturellement par les matières premières de l'industrie de l'acide sulfurique. Il ne s'est pas produit de grandes modifications de ce côté-là au cours de ces dernières années. Le soufre brut nous vient toujours presque exclusivement de Sicile, les nouveaux gisements découverts dans le sud des Etats-Unis, au Japon, etc., n'ont jusqu'ici qu'une importance restreinte et ont à peine influencé le marché du monde. De même, et pour des motifs faciles à comprendre, la régénération du soufre, résidu de la fabrication de la soude Leblanc, n'a pas notablement augmenté. L'emploi du soufre brut, presque nul en Europe, sauf en Grande-Bretagne, est aussi toujours plus en décroissance aux Etats-Unis, mais en Angleterre et en Irlande on a encore construit de nouvelles fabriques travaillant d'après ce procédé. Les cas d'empoisonnement par la bière, qui sont peut-être dus à l'emploi d'acide sulfurique arsénifère dans la fabrication du glucose, vont probablement encore augmenter les importations de soufre de ces pays.

L'emploi des blendes s'est aujourd'hui heureusement généralisé, car, dans ces dernières années, les approvisionnements en pyrites ont été souvent difficiles. La production de ce minerai ne semble guère susceptible d'augmentation en Allemagne, en France et dans la plupart des autres pays, et l'on se tourne toujours plus, en raison de l'accroissement de l'industrie de l'acide sulfurique et des sulfites, vers l'Espagne, dont la richesse en pyrites semble inépuisable. Tant qu'on grillera annuellement, comme c'est encore le cas, sans employer les gaz formés, plus d'un million de tonnes de pyrites en Espagne, uniquement pour extraire le cuivre des résidus, on ne pourra comprendre qu'on ait de véritables difficultés à exporter de ce pays ce minerai. La limitation des quantités à vendre est certainement due à des questions commerciales qui ne peuvent longtemps subsister.

L'acide nitrique est aussi une matière première de l'industrie de l'acide sulfurique. Je dirai donc quelques mots des perspectives qui s'entr'ouvrent pour la fabrication de ce produit à partir d'autres bases que la seule existant actuellement : les gisements de nitrate des hauts plateaux chiliens. Il paraîtrait qu'on a trouvé en Californie des gisements de nitrate au moins aussi riches que ceux du Chili. Mais il serait encore bien plus important de transformer l'énergie des chutes d'eau en énergie latente accumulée dans l'acide nitrique et ses sels. Le problème ne semble plus aussi insoluble que jadis.

Nous savons de bonne source que la combustion de l'azote de l'air en vapeurs nitreuses dans l'arc électrique est actuellement réalisée en grand à Niagara-Fall, avec une dépense de force assez modérée. La question n'est cependant pas encore économiquement résolue. L'absorption des vapeurs nitreuses par la chaux fournit un mélange de nitrate et de nitrite qui, en raison des propriétés toxiques de ce dernier sel, ne peut être substitué au salpêtre du Chili comme engrais. Le nitrate de calcium par lui-même serait un produit peu commercial en raison de son hygroscopicité. La transformation des vapeurs nitreuses en acide nitrique, déjà effectuée dans certaines industries, ne fournit, en raison de la forte dilution dans des gaz inertes qu'un acide peu concentré, inutilisable dans la plupart des cas. Il y aurait peut-être deux solutions à cette difficulté. On peut concentrer l'acide dilué par distillation avec de l'acide sulfurique et évaporer ensuite celui-ci. On peut aussi utiliser le résultat d'essais que j'ai effectués avec succès, il y a plusieurs années. J'ai trouvé, en effet, que le nitrate de calcium et surtout le nitrate de magnésium modérément chauffés dans un courant d'air, cèdent tout leur acide nitrique sous forme de vapeurs nitreuses à partir desquelles on peut régénérer presque totalement l'acide nitrique. Je me propose de poursuivre ces expériences en raison de l'intérêt d'actualité qu'elles ont pris.

Il ne faut pas oublier non plus que la fabrication de l'acide nitrique à partir de l'azote atmosphé-

(1) Rapport présenté au Ve Congrès international de chimie appliquée, à Berlin, en 1903.

(2) Rapport sur l'industrie de l'acide sulfurique, par L. Pierron. (*Moniteur Scientifique*, septembre 1900, p. 561).

rique n'est possible que dans le cas de forces naturelles à très bas prix, que les frais généraux surpassent souvent de beaucoup le prix de la force, que l'acide nitrique ne peut pas être transporté à de grandes distances, et qu'il ne pourra jamais devenir un article d'aussi grande consommation que les nitrates alcalins.

Le grillage des pyrites en morceaux se fait toujours dans les fours bien connus dont la forme profonde (kiln) est désignée sous le nom de fours anglais, tandis que la forme plate, dans laquelle les espaces vides sont très voisins de la couche combustible, est plus souvent usitée en Allemagne, sauf là où l'on traite des minerais pauvres dans un but métallurgique. Pour les pyrites en poudre on emploie surtout diverses modifications du four à étages de Malétra. Les fours mécaniques pour pyrite pulvérisée, connus depuis 30 ans en Angleterre et en Amérique, se répandent aussi en Allemagne. On se sert surtout du four Herreshof qui, comme celui de Frasch, est un four Mac Dougall amélioré par un dispositif de réfrigération du cylindre principal. Le four de Frasch, assez courant en Amérique pour le grillage des sulfures de cuivre et de plomb, est à réfrigération par l'eau, celui de Herreshof est à réfrigération par l'air et d'un système très voisin de celui de la Vieille Montagne. Les fours de Herreshof sont très appréciés en Amérique et aussi en Europe, particulièrement en Allemagne. Le grave défaut de ces fours mécaniques, c'est qu'ils donnent lieu à un entraînement considérable de poussière. Cet inconvénient les a fait abandonner à certains endroits ; dans d'autres on a recouru à des chambres à poussières compliquées qui, en raison de leur résistance, nécessitent un tirage qui ne peut guère être réalisé que par des moyens mécaniques Ces fours trouveront donc surtout leur place dans les fabriques qui opèrent par le procédé de contact et dans lesquelles l'épuration des gaz doit être très complète, même lorsqu'on emploie la pyrite en morceaux, et dans lesquelles la propulsion des gaz est forcément mécanique. On pourrait peut être aussi substituer en grande partie aux chambres à poussières, les appareils centrifuges de l'américain O'Brien.

Les emplois de l'acide sulfureux liquide ne se sont pas accrus au cours de ces dernières années, et l'on ne peut guère s'attendre à un nouveau développement de cette intéressante industrie.

Je ne sais non plus rien de nouveau sur l'application des gaz de grillage à la production des composés sulfitiques.

Nous allons passer maintenant au procédé par les chambres de plomb, au moyen duquel se prépare encore la plus grande partie de l'acide sulfurique, en particulier tout celui qu'on emploie sans le concentrer pour la fabrication des engrais et des sulfates. Actuellement, le procédé par contact ne peut concurrencer l'ancien procédé pour cet acide, mais, en raison de son extension, il n'en demeure pas moins une sérieuse menace. Il y a peu d'années encore, les fabricants les plus progressistes à qui l'on proposait des modifications dans leur méthode vous répondaient : « Pourquoi des expériences coûteuses et gênantes dont le résultat, malgré vos assurances, est incertain. Notre système de chambres est parfaitement organisé et fonctionne pour ainsi dire de lui-même ; notre marche est si bonne, notre dépense en acide nitrique si faible, qu'il est à peine possible de faire des économies de ce côté. Même si cela se pouvait, la différence serait si faible qu'elle ne vaut pas la peine qu'on coure le risque d'un échec, ni qu'on fasse les frais d'une innovation quelconque. La diminution du volume des chambres nous est indifférente. Nos chambres sont là, elles dureront encore des années, elles sont en grande partie amorties, et nous ne voulons pas les démolir pour édifier de nouvelles constructions meilleures. »

Il y avait évidemment du vrai dans tout cela. La plupart des grandes fabriques restaient néanmoins trop routinières. Même pour les constructions nouvelles, elles gardaient les modèles anciens, tandis que les petites usines cherchaient plus la nouveauté, la somme à risquer étant plus faible. Il faut donc reconnaître que c'est dans ces dernières que se sont faits les plus grands progrès de construction et de marche. Cependant aujourd'hui les nouvelles idées font leur chemin. C'est que, bien qu'encore maître en grande partie, du terrain, le procédé des chambres ne peut conserver sa prépondérance que si l'on réduit au minimum et pour tous ses détails tous les frais, en particulier l'intérêt et les amortissements du capital d'installation.

Nous passerons d'abord en revue les améliorations qu'on a pu apporter aux chambres de l'ancien système. C'est, en dehors des points de détail, sur l'alimentation en eau et en air qu'elles peuvent porter. Les théoriciens, les praticiens sont aujourd'hui d'accord pour dire que l'abduction d'eau pulvérisée est supérieure à l'abduction de vapeur d'eau. Le premier de ces procédés épargne le charbon nécessaire à la volatilisation ; l'apport de chaleur dans les chambres est aussi, de cette façon, plus faible. On utilise donc mieux le volume des chambres et on augmente leur rendement. C'est un allemand établi en Angleterre, M. Hermann Sprengel, qui a préconisé le premier l'alimentation en eau pulvérisée, et la grande fabrique de Griesheim est la première qui ait obtenu un résultat durable, par une méthode différente de celle de Sprengel. Mais bien qu'on connaisse depuis longtemps ces faits, la plupart des fabriques montrent peu de décision à les appliquer, et quelques-unes avaient même abandonné cette méthode, rebutées qu'elles étaient par les difficultés inhérentes à un début. Il en est aujourd'hui un peu autrement et, surtout en France, ce système tend à prédominer. A Aussig, et dans diverses autres fabriques autrichiennes, ce procédé, évidemment le meilleur, tend aussi à s'introduire.

L'alimentation mécanique en air est d'invention allemande, et c'est surtout en Allemagne qu'elle s'est peu répandue. La marche avec ventilateurs est aujourd'hui générale en Amérique, la France est aussi très avancée à ce point de vue. L'Allemagne est moins en retard que l'Angleterre. Les avis sont encore partagés sur la position des ventilateurs, derrière le Glover, avant ou après le Gay-Lussac. Il semble que les nouveaux ventilateurs en grès des « Vereinigte Thonwaarenwerke », à Charlottenbourg, constituent un progrès réel et important.

On ne peut nier que la France, qui, au siècle précédent, a expérimenté la plupart des améliorations de cette fabrique, ne marche encore à la tête du progrès dans ce domaine. Les grandes fabriques françaises ont su réaliser une utilisation du volume de leurs chambres vieux système, bien supérieure à celle qu'on rencontre en Allemagne et en Angleterre. Et l'on comprend mal la méfiance que les usiniers

de ces deux pays ont pour les données de leurs concurrents français. Il y a donc encore à apprendre pour beaucoup uniquement en ce qui concerne la marche de la fabrication.

Il faut, d'autre part, reconnaître que l'Allemagne se montre aussi audacieuse, sinon plus, que tous les autres pays, en ce qui concerne les essais de réforme du procédé des chambres. C'est ainsi que plusieurs fabriques ont adopté le système tangentiel de Th. Meyer, système auquel on ne peut dénier une ingénieuse idée de construction, bien que ses résultats restent encore en arrière de ceux obtenus par les usines françaises. Il est vrai que celles-ci alimentent en eau pulvérisée, ce que Meyer n'a pas fait jusqu'ici. On emploie aussi fréquemment des réfrigérants dans les chambres. Les tours intermédiaires à réaction qui suppriment une grande partie de l'espace des chambres ont été introduites depuis plusieurs années dans tous les pays industriels sous diverses formes (fours à tubes, à boulets, à plaques). Mais comme elles nécessitent quelques différences de marche, beaucoup de fabricants les considèrent encore comme ils considéraient, il y a bien peu de temps, l'alimentation en eau pulvérisée et la ventilation mécanique.

Personne ne nie que le principe de ces appareils ne soit essentiellement scientifique. Le plus grave reproche qu'on leur a fait, c'est qu'ils gênent le tirage, or, c'est là précisément, en théorie, un avantage. Le reproche a, du reste, perdu toute valeur depuis qu'on utilise les ventilateurs mécaniques.

D'après une communication des « Vereinigte Thonwaarenwerke », 142 tours représentant 23138 plateaux, ont été livrées aux fabriques d'acide sulfurique, à fin mars 1903. Parmi celles-ci, beaucoup ont été commandées par des fabriques qui en avaient déjà installé ; ce qui contredit bien les doutes émis ici et là sur l'efficacité de ces tours.

On ne peut dire encore si l'on pourra substituer entièrement les tours à réaction aux chambres de plomb. Théoriquement cela doit être possible, mais les essais pratiques n'ont pas donné de résultat. Pour le moment il semble préférable et plus économique d'avancer peu à peu dans cette voie.

Je ne parlerai pas ici des améliorations de détail introduites dans la construction des chambres, du Glover ou du Gay-Lussac, ni des considérations théoriques sur le procédé des chambres, considérations qui mettent en évidence deux choses : d'abord qu'on n'a pas d'avantage, pour l'étude de la méthode, à considérer le procédé comme catalytique, ce qu'on serait fondé à faire, mais qu'il faut continuer l'étude des réactions intermédiaires ; ensuite c'est qu'on manque encore de données permettant d'établir, sur la base des nouvelles découvertes de la chimie physique, une théorie utilisable du procédé.

L'élimination de l'arsenic de l'acide sulfurique préparé au moyen des pyrites, a pris de l'importance en raison des cas d'empoisonnement par la bière signalés en 1891, en Angleterre. Comme on le sait, on précipite l'arsenic à l'état de sulfure. Mentionnons à ce sujet que l'acide obtenu par le procédé au contact est totalement exempt d'arsenic et par conséquent équivalent, à ce point de vue, à l'acide préparé à partir du soufre.

Les inventions concernant la concentration de l'acide sulfurique augmentent constamment en nombre. On ne croit donc pas encore beaucoup à l'abandon des chambres même pour l'acide concentré. En fait, les conditions locales avantagent tantôt l'un, tantôt l'autre procédé. Et les calculs établis sont très variables, suivant qu'ils sont établis d'un côté ou de l'autre. Nous attendrons encore quelques années avant que les rapports entre les deux méthodes soient bien éclaircis.

La série est nombreuse des appareils de concentration qui fonctionnent en réalité et n'existent pas seulement sur le papier. On trouve encore souvent en Angleterre des cornues de verre ; en France, des appareils ouverts et des capsules en porcelaine ou en grès pour lesquelles la condensation complète des particules acides entraînées par la vapeur présente des difficultés. On emploie aussi beaucoup d'appareils en platine, surtout en platine doré de Heraeus, beaucoup plus durable ; malgré le haut prix de ce métal, la demande est toujours considérable. Quand l'acide donne un fort dépôt ou quand on ne tient pas à une grande pureté, on emploie volontiers des cornues en fonte de diverses formes. Pour les acides concentrés, la fonte est, pour ainsi dire, un métal noble. Dans ces dernières années, les appareils de Kessler, basés sur l'évaporation superficielle, ont pris une grande vogue. Leur inventeur ne se repose pas sur ses lauriers et vient d'inventer une nouvelle forme de foyer qu'il nomme « radiateur ». Les appareils de Kessler ne marchent pas seulement très bien avec très peu de combustible, ils fournissent encore un acide absolument limpide et pur, et condensent totalement les vapeurs acides, grâce à un appareil d'une simplicité géniale.

La préparation du monohydrate par congélation est définitivement considérée comme d'un mauvais rapport. C'est une conséquence de l'introduction du procédé de contact.

C'est à celui-ci que j'en viens maintenant, et j'étonnerai peut-être maint lecteur en disant peu de chose de cette intéressante partie de ma tâche et en me bornant à des remarques générales. C'est que l'espace m'est limité et que je puis renvoyer à la troisième édition de mon livre sur l'acide sulfurique, dans lequel l'état actuel et l'historique du procédé de contact sont étudiés en détail.

Il n'y a aucun doute sur les points suivants : la découverte du premier procédé de contact pour la synthèse de l'anhydride sulfurique est due à Peregrine et Phillip, en 1831 ; c'est en 1875 que Clemens Winkler, par ses publications célèbres, a donné l'impulsion à l'étude industrielle du procédé pour la préparation de l'acide fumant, et c'est Knietsch qui, par son étude géniale, théorique et pratique, du procédé au platine, a pu l'adapter à la fabrication de l'acide sulfurique ordinaire, et l'a amené à un degré de perfection tel qu'il rivalise déjà avec la méthode des chambres et que l'avenir semble lui être encore plus favorable. Je dois renoncer à nommer les nombreux autres procédés étudiés dans ce domaine et les beaux résultats obtenus grâce à quelques-uns d'entre eux.

En tous cas, nombre de ces procédés brevetés sont en étude, souvent concurremment dans de grandes fabriques. Ce n'est pas seulement tout l'acide fumant qui est aujourd'hui préparé par voie catalytique, ce sont aussi des quantités considérables d'acide ordinaire. Comme nous l'avons dit, le nouveau procédé a définitivement éliminé le procédé de préparation du monohydrate par refroidissement, et il en est de même, depuis deux ans environ, du procédé bohémien par distillation du sulfate ferreux. La

plus grande fabrique d'acide sulfurique du monde, la Badische Anilin und Sodafabrik, ne construit plus, depuis plusieurs années, de chambres de plomb, mais bien des appareils de contact du type qu'elle a breveté, et tout l'acide ordinaire qu'elle produit l'est par eux. Beaucoup d'autres grandes fabriques sont dans le même cas, ou le seront sous peu. D'autres usines nouvelles se créent, surtout chez les fabricants d'explosifs qui voient là une méthode facile de régénération de leur acide. Tout ce que nous venons de dire se rapporte aux acides concentrés. On ne peut prévoir encore jusqu'où l'on ira dans cette voie, et quel est l'équilibre qui s'établira entre les deux méthodes. Nous avons en tous cas acquis, après un quart de siècle de recherches, une méthode nouvelle et puissante pour la préparation d'une des plus importantes matières premières de l'industrie chimique. Et cette découverte peut se comparer à la préparation de la soude à l'ammoniaque succédant au procédé Leblanc.

Il est enfin intéressant d'examiner le développement de l'industrie de l'acide sulfurique dans les divers pays. On se tromperait grossièrement en essayant de le suivre au moyen des données statistiques courantes, officielles ou autres. L'incertitude traditionnelle de ce genre de renseignements est plus grande ici qu'ailleurs. On n'a, en général, aucune donnée sur la concentration de l'acide, on ne sait à partir de quelles matières il est fabriqué, si une partie de l'acide produit est consommé dans l'usine même ou non, etc... Feu R. Hasenclever a, pendant de longues années, publié des statistiques qui sont un vrai modèle. Il avait choisi la seule base pratique, l'acide sulfurique H^2SO^4 à 100 $^0/_0$. Le rapport douanier des Etats Unis pour 1900 se rapproche de cet idéal. Les statistiques allemandes et surtout celles des autres pays, sont d'une insuffisance complète. Pour arriver à un résultat quelconque, il faudrait compulser la production, importation et exportation de l'acide sulfurique et des matières premières, mais pour ces dernières on ne connaît pas le quantum employé à l'industrie des sulfites. Les calculs donnés dans mon livre n'ont donc qu'une valeur restreinte ; ils sont cependant plus exacts que les chiffres officiels, et se rapportent à l'acide H^2SO^4 100 $^0/_0$.

La Grande-Bretagne tient toujours la tête avec 992 400 tonnes d'acide de pyrites et 100 000 tonnes d'acide de soufre, de masses purifiantes pour le gaz et de sulfate d'ammonium. Il y a 20 ans, ces chiffres étaient 771 770 tonnes et 100 000 tonnes, l'accroissement est donc d'environ 25 $^0/_0$.

L'Amérique vient ensuite avec 863 282 tonnes d'acide tiré des pyrites et du soufre, et 75 000 tonnes d'acide tiré de la blende, etc. La production de ce pays a doublé depuis dix ans et dépassera probablement bientôt celle de l'Angleterre.

Mais l'Allemagne aussi est en bonne voie. Hasenclever estimait sa production à 279 356 tonnes, en 1882, elle a été de 659 554 tonnes en 1898, et de 878 000 tonnes en 1901. La France vient ensuite avec 492 000 tonnes en 1899, puis l'Italie et l'Autriche avec chacune environ 200 000 tonnes, la Belgique avec 164 000 tonnes, la Russie avec 125 000 tonnes et le Japon avec 50 000 tonnes.

On ne peut pas même donner une valeur approximative de la production des autres pays, parmi lesquels l'Espagne et les trois pays scandinaves sont surtout importants. Je ne donnerai pas de chiffre pour la production mondiale, elle dépasse évidemment celle de toutes les autres industries chimiques. Et cette courte notice prouve aussi que son développement n'est inférieur à celui d'aucune d'elles.

Sur la concentration de l'acide sulfurique

Par **MM. E. Hartmann** et **F. Benker.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1903, p. 1150.)

Dans toutes les fabriques d'acide sulfurique, opérant par le procédé aux chambres de plomb, dont l'acide ne doit pas être utilisé à la préparation d'engrais ou de sulfate d'alumine, il existe des installations pour la concentration de l'acide fabriqué.

Tout système de chambres construit sur les données modernes comporte, dans sa tour de Glover, l'appareil de concentration le plus simple, celui dont on peut dire qu'il opère sans aucun frais. Dans cet appareil, l'acide sulfurique peut être concentré jusqu'à la densité 1,711, ce qui correspond à 78 $^0/_0$ H^2SO^4. Eu égard à l'attaque du garnissage du Glover, il ne convient pas de dépasser cette limite.

L'acide concentré dans le Glover est, le plus souvent, coloré en brun par le coke et par des matières organiques, ce qui est sans importance pour les emplois mais ce qui est un défaut pour la vente. Ces impuretés disparaissent avec le temps. Par contre, l'acide renferme toujours du fer parce que la tour de Glover, outre son office de concentrateur, remplit aussi celui de chambre à poussières. L'acide du Glover renferme encore souvent des quantités notables d'alumine, quantités variables suivant la plus ou moins grande résistance du matériel utilisé comme garnissage.

Lorsqu'on veut obtenir un acide pur de densité 1,711, on le prépare toujours par concentration dans le plomb, à part la concentration exceptionnelle dans le platine. Le chauffage est direct, supérieur ou inférieur, à la vapeur ou par la chaleur perdue des fours à pyrites.

Le dispositif par chauffage inférieur est le plus répandu. L'acide traverse successivement une série de capsules de plomb sous lesquels les gaz du foyer circulent en sens inverse de l'acide. Cette marche nécessite une attention spéciale, car si la température du plomb s'élève trop, il réduit l'acide sulfurique et la capsule est brûlée

On emploie les capsules de plomb avec chauffage supérieur quand on veut épargner du combustible, quand on opère sur de grandes quantités et quand on ne tient pas à une très grande pureté et surtout à un très bel aspect de l'acide. La vaporisation se produit, dans ce cas, dans des conditions très favorables ; elle est très rapide parce que les gaz chauds arrivent au contact direct de l'acide et que les va-

peurs formées sont éliminées immédiatement par le tirage, ce qui est excessivement favorable pour une concentration rapide. Enfin, les capsules, pour une construction convenable de l'appareillage, sont beaucoup moins attaquées que lorsqu'on emploie le chauffage inférieur. Le danger de les brûler est beaucoup moindre. Aussi dépasse-t-on facilement la densité 1,711 et peut-on pousser jusqu'à 1,766.

L'emploi de la vapeur donne un acide très pur et nous la préférons au chauffage inférieur, car on n'a que peu de réparations et l'on économise 15 à 20 % de combustible.

Enfin nous avons à citer les installations dans lesquelles les capsules de plomb sont placées sur les fours à pyrites ou les canaux qui vont de ces fours au Glover. En apparence, ce dispositif est excessivement avantageux ; on fait une économie de combustible et la concentration ne revient pour ainsi dire à rien. Mais il faut tenir compte du fait que la chaleur qu'on utilise pour les capsules est perdue pour le Glover, de sorte que ce procédé diminue le rendement du Glover dans la proportion de l'économie qu'on semble faire. En outre, les fissures des appareils deviennent un danger sérieux pour les fours ou les canaux et l'on fait dépendre de la marche des fours celle de la concentration, ce qui peut présenter beaucoup d'inconvénients.

Nous allons passer maintenant à l'étude de la concentration finale de l'acide sulfurique jusqu'à la densité de 1,83 à 1,84.

Il n'y a pas de doute que les installations que nous allons examiner aient été déjà, dans beaucoup de cas, rendus inutiles par l'emploi du procédé de contact et qu'elles vont tendre de plus en plus à disparaître. Cette question n'en reste pas moins très importante, notamment dans tous les cas où il s'agit d'obtenir un acide absolument limpide et dans ceux où l'on doit régénérer des acides résiduaires. A ce que nous savons, aucun acide produit par le procédé de contact ne peut concurrencer l'acide des chambres ultérieurement concentré en ce qui concerne la limpidité. En outre, la question de la régénération des acides des fabriques d'explosifs, de couleur d'aniline et des raffineries de pétrole est tellement importante que les installations de concentration ne disparaîtront jamais complètement.

Jusqu'à il y a quelques années, la préparation de l'acide à 66° Bé se faisait, en Allemagne, presqu'exclusivement dans le platine, tandis qu'en Angleterre, on employait beaucoup les appareils de porcelaine de Webb, Lewinstein et autres et, çà et là, des cornues de verre. Il semble que ces dernières ne soient plus en usage, leur fragilité les rendant plus coûteuses que n'importe quel autre matériel.

On a employé les constructions et les formes les plus diverses des appareils en platine. Le dispositif le plus répandu doit être la chaudière de Delaplace qui est dorée intérieurement afin de ralentir l'attaque du métal.

En général, les appareils en platine sont installés de façon à utiliser les chaleurs perdues des capsules de plomb où l'acide est concentré jusqu'à la densité de 1,72 et desquelles il s'écoule directement dans les cornues de platine afin de faire rendre au combustible son effet thermique maximum.

Pour les acides résiduaires on emploie aussi les chaudières en fonte telles que celles de Krell, de la Clayton Aniline C°, à Manchester. Mais ces appareils ne sont pas très répandus ; ils nécessitent beaucoup de réparations, l'attaque de la fonte est assez considérable et le rendement du combustible est, en général, mauvais.

La demande croissante en platine, en particulier pour les applications électriques, a eu pour conséquence une hausse de prix de ce métal. En raison de ce fait, il a semblé avantageux de l'exclure autant que possible, de la construction des appareils de concentration pour l'acide sulfurique.

En effet, dans la préparation des acides fortement concentrés, tels que ceux qu'emploient les fabriques d'explosifs et l'industrie des colorants, le platine est fortement attaqué. On sacrifie 1 gramme de platine par tonne d'acide à 94 % de monohydrate, 6-7 grammes par tonne d'acide à 98 % et 9 grammes par tonne d'acide à 99,5 %. Au prix actuel de 3 fr. 40 le gramme, cela représente une dépense de 0,34-3 fr. 04 par 100 kilogrammes d'acide. Avant qu'on connût le procédé de contact, il fallut donc étudier des appareils nouveaux. Le premier qui ait résolu, d'une façon brillante, ce problème industriel est L. Kessler, à Clermont-Ferrand. Son système s'est montré excellent pendant ses douze ans de pratique. Il est basé sur l'emploi de gaz surchauffés qui, amenés en contact direct avec l'acide, en éliminent l'eau.

Quelques années avant l'apparition de l'appareil de Kessler, en 1887, un américain, W.-H. Adams, avait employé, pour la concentration de l'acide sulfurique, des capsules de porcelaine groupées en séries. Ce dispositif a été repris par Négrier et C°, à Périgueux, en 1889. L'appareil de Négrier est constitué par deux séries parallèles de huit capsules de porcelaine étagées de façon que l'acide puisse passer de l'une à l'autre.

Les capsules sont hémisphériques, larges de 300 millimètres et profondes de 135 millimètres. Deux capsules placées à même hauteur sont logées dans des chaudières de fonte insérées dans une plaque de fonte placée au-dessus du foyer. Entre la capsule et la chaudière est une garniture d'amiante qui sert à protéger la capsule et à éviter les chocs. Pour la même raison, on place, dans la capsule, des fragments de porcelaine. Les plaques de fer sont installées de telle sorte que l'espace inférieur, servant de canal à la flamme, est complètement séparé de l'espace supérieur où les vapeurs acides se dégagent. Le muraillement au-dessus des capsules est en terre réfractaire, la couverture du four en plaques de fonte ou de verre. Les chaleurs perdues du four servent à concentrer l'acide de 50° Bé à 60° Bé dans un appareil analogue ou dans des capsules de plomb.

Avec l'appareil de Négrier on produit 900-1 000 kilogrammes d'acide sulfurique à 92 % de monohydrate, à partir de l'acide des chambres, avec une dépense de charbon de 21 à 28 % du poids d'acide.

L'un de nous, F. Benker, a notablement perfectionné cet appareil, de sorte qu'à ce point de vue, l'appareil Benker est devenu comparable à celui de Kessler. Il s'est, depuis dix ans, beaucoup répandu dans l'industrie, soit pour la préparation d'un acide parfaitement limpide, à 98 % et plus, soit pour la régénération de tous acides résiduaires, en particulier de ceux des fabriques d'explosifs et des raffine-

ries de pétrole. Environ quarante de ces appareils fonctionnent actuellement et une dizaine sont en voie de construction.

L'appareil de Benker consiste essentiellement en deux séries parallèles et étagées de 20 capsules de porcelaine, de l'une à l'autre desquelles coule l'acide. Elles sont protégées de l'action directe du feu par des chaudrons en terre réfractaire qui sont aussi minces que possible, afin d'avoir une bonne utilisation de la chaleur et qui, en outre, sont perforés afin, qu'en cas de fracture, l'acide puisse s'écouler facilement. Pour maintenir les capsules dans la position horizontale, on place entre leur partie supérieure et le chaudron un mastic composé d'amiante et de silicate de soude, mélange qui durcit sous l'action de la chaleur. Les chaudrons en terre réfractaire sont installés de telle sorte que le canal inférieur où passent les flammes est absolument séparé du canal supérieur où se fait la distillation. L'acide est donc aussi absolument isolé des gaz du foyer.

Chacune des deux séries de capsules est placée dans un canal en lave de Volvic, matière qui offre une grande résistance aux produits de la distillation, les joints sont faits avec le mastic à l'amiante et au verre soluble, additionné d'un peu de kaolin. Le canal comporte vingt ouvertures munies de couvercles, correspondant à chacune des capsules, de façon qu'on puisse facilement les atteindre.

Les chaleurs perdues servent à la concentration de l'acide des chambres. On se sert, pour cela, de huit bacs de plomb placés sur un même plan et protégés par des plaques de fonte.

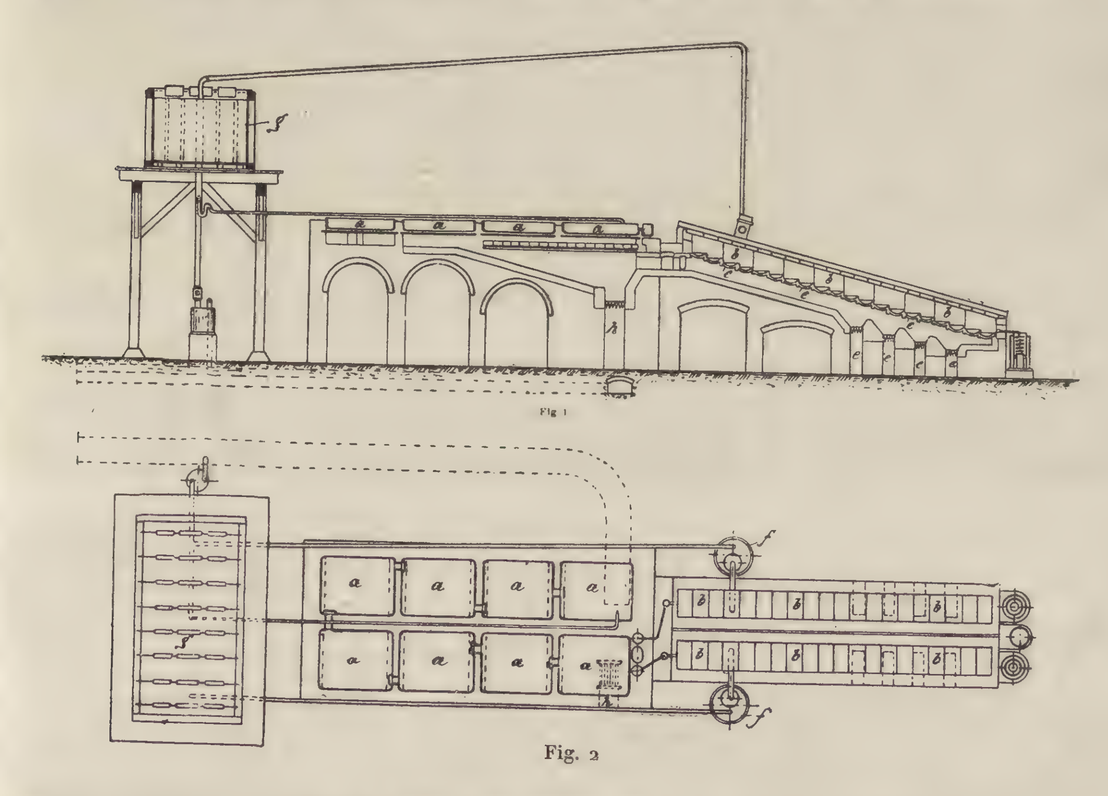


Fig. 2

Dans les figures 1 et 2, les bacs de plomb sont représentés en *aa*, les séries de capsules de porcelaine en *bb*, les chaudrons en terre réfractaire en *cc* et les foyers en *ee*.

Les vapeurs formées passent, au sortir de la partie supérieure des canaux, dans un premier réfrigérant et, de là, dans le récupérateur. C'est une caisse en plomb à double fond, de 12 mètres cubes environ de capacité, remplie de morceaux de coke gros comme des noisettes. Par filtration mécanique à travers cette masse, il se condense un acide faible de 25° Bé à 30° Bé suivant la concentration de l'acide qu'on prépare. Sous l'unique action de la pesanteur, cet acide passe directement dans le premier bac de plomb et s'y concentre, tandis que les vapeurs qui sortent du récupérateur sont absolument exemptes d'acide sulfurique.

Dans la figure 2, on voit en *f* le premier réfrigérant et en *g* le récupérateur. Le foyer *h*, placé sous les bacs de plomb, sert uniquement à la mise en marche après les grosses réparations ou les longs arrêts, afin qu'on puisse directement alimenter les capsules avec de l'acide chaud de densité 1,711. En marche normale il est toujours éteint et les chaleurs perdues du premier appareil suffisent exclusivement à cette partie de la concentration.

De même que, avec les appareils en platine, on emploie l'acide qui distille comme acide pour accumulateurs, de même, on peut utiliser dans ce but l'acide condensé dans le récupérateur. Dans ce cas, on remplace le coke par du quartz ou un matière réfractaire exempt de fer. C'est ainsi qu'on procède généralement, en France, où l'appareil Benker est très répandu.

L'installation que nous venons de décrire, et qui peut s'effectuer en plus petit avec une seule série de capsules, fournit, par 24 heures, 7-8 000 kilogrammes d'acide à 92 %, 5-6 000 kilogrammes d'acide à 94-95 % ou 4-5 000 kilogrammes d'acide à 97-98 %, avec une dépense de charbon de 15 à 20 et 25 %, à partir de l'acide des chambres.

L'acide obtenu à partir de l'acide des chambres est limpide comme de l'eau, en fait, il est plus limpide que celui concentré dans le platine. Quelque étrange que ce fait puisse paraître, il existe et provient du dépôt continu de l'acide, de la grande surface de chauffe et de la tranquillité de l'évaporation.

Les réparations sont excessivement faibles. Le bris des capsules est, en particulier, très peu important. En moyenne, d'après les résultats de nombreuses installations, on compte une capsule brisée par mois de marche. Une capsule valant 6 fr. 50 cela représente 0 fr. 030 par 100 kilogrammes d'acide. Mais dans beaucoup de fabriques, la casse ne dépasse pas une capsule par quatre, cinq mois de marche. Encore peut-on souvent, avec un mastic d'amiante et de lave pulvérisée, réparer les capsules de façon à les faire reservir pendant un temps égal. Le bris des bassines en terre réfractaire est excessivement faible et il n'y a pas lieu de faire entrer ce poste en ligne de compte dans le chapitre des réparations.

Comme nous l'avons dit plus haut, l'appareil Benker n'est pas moins bien approprié au traitement des acides résiduaires. Il s'impose à l'attention des industriels qui obtiennent des résidus qu'ils envisageaient jusqu'ici comme invendables et sans valeur. C'est le cas aussi pour les raffineries de pétrole, les fabriques d'explosifs et celles de colorants. Les nombreuses installations faites dans des usines de ce genre depuis des années l'ont toujours été au plus grand profit des fabriques.

Les avantages que présente l'appareil Benker sur les appareils en platine ou en fonte et partiellement aussi sur le dispositif de Kessler, sont les suivants :

1° Faible capital d'installation : un appareil fournissant 7-8 000 kilogrammes d'acide à 92 % coûte, y compris tous les accessoires et la première concentration, environ 12 500 francs. Un appareil de platine reviendrait, pour la même production, à 250 000 francs. Le capital à amortir et l'intérêt sont donc infiniment plus faibles.

2° La consommation de combustible est plus faible ;

3° On peut, si on le désire, pousser la concentration jusqu'à 98,5 % de monohydrate, ce qui est impossible à réaliser dans les appareils en fonte et ce qu'on n'obtient dans le platine qu'avec une forte perte de métal ;

4° Les frais de concentration sont très faibles. En comptant le charbon à 19 francs, le salaire des ouvriers à 5 francs et l'amortissement et l'intérêt du capital à 15 %, on arrive, y compris les réparations, à 60-70 centimes par 100 kilogrammes.

5° L'acide obtenu est absolument pur et limpide comme de l'eau ;

6° L'appareil Benker permet de traiter les acides résiduaires les plus impurs, tels que ceux résultant de l'industrie du pétrole, avec récupération des produits goudronneux. L'acide régénéré s'adapte aussi parfaitement à l'industrie du coton-poudre.

7° Les réparations sont faibles, la surveillance peu importante ;

8° La distillation donne lieu à une très petite quantité d'acides faibles qui peuvent être vendus comme acides pour accumulateurs.

Parmi les nouveaux procédés, il nous faut encore citer celui de Zauner qui utilise, pour concentrer les acides les plus faibles, la chaleur fournie par l'acide sulfureux, à l'intérieur des canaux qui vont des fours au Glover. Nous ne savons pas si la pratique a sanctionné ce procédé. En tous cas, il présente cet inconvénient de rendre dépendantes l'une de l'autre la concentration et la marche des fours.

Wepp a tenté d'améliorer ses appareils en brevetant une disposition par laquelle il munit les vases en fonte émaillée ou en porcelaine qu'il emploie d'un support auxiliaire se rapprochant le plus possible des parois du récipient extérieur et centré le plus possible sur le fond du récipient principal. Le vase vertical interne communique par plusieurs ouvertures avec le récipient extérieur. Nous ne savons pas si ce dispositif a réellement amélioré l'appareil de Wepp, ne l'ayant pas vu fonctionner sous cette forme.

Citons aussi les appareils de Kaufmann et Cie pour la concentration dans le vide, en récipient de fonte, sur lesquels on n'a pas actuellement publié de résultats pratiques.

Le procédé de Griesheim (D. R. P. 24402) est basé sur un tout autre principe. L'acide le plus concentré possible obtenu par voie ordinaire est refroidi fortement. L'acide sulfurique pur cristallise alors en prismes blancs. On l'essore, on le refond dans des récipients fermés et on l'obtient ainsi à 99,5 %. Autant que nous le savons, les inventeurs eux-mêmes ont récemment abandonné cette méthode en raison de la concurrence faite par le procédé de contact.

Sur la fabrication de l'alun et du sulfatè d'alumine à partir de l'alunite de Beregszasz (Hongrie)

Par **M. F. Frögler.**

(*Oesterreichische Chemiker-Zeitung*, 1904, p. 1.)

L'alunite ne se rencontre en Europe, en gisements assez importants pour être exploités, qu'en deux localités, à Tolfa, en Italie, et dans le comtat de Beregszasz, dans la Haute-Hongrie. Les applications techniques de ce minéral devinrent possibles lorsqu'on eut découvert qu'après un grillage faible, on peut en extraire de l'alun par lessivage à l'eau. C'est encore suivant ce mode primitif que se fait le traitement à Tolfa. Le minerai grossièrement concassé est chauffé au rouge sombre, on l'abandonne ensuite quelque temps à lui-même, puis on le traite par l'eau dans des fosses maçonnées et l'alun se sépare en cristaux octaédriques. Tel quel, il est connu dans le commerce sous le nom d'alun romain. C'est aussi par ce procédé qu'on exploitait, vers 1850, les gisements de Beregszasz ; on obtenait un sel bien cristallisé, exempt de fer et très apprécié dans le pays sous le nom d'alun de Munkacs. Mais, au bout de quelques années, on dut abandonner l'usine qui ne rapportait pas. La fabrication ne pouvait être reprise qu'à la condition de traiter pour sulfate d'alumine les résidus de la préparation de l'alun. Ces matières renferment tout l'hydrate d'alumine de l'alunite et le sulfate d'alumine trouvait, déjà vers 1880, des débouchés importants dans le pays même.

Sur l'initiative du directeur commercial de la fabrique de produits chimiques et d'acide sulfurique de Nagy-Bocsko (dans le comtat de Marmaros), distante de 100 kilomètres de Beregszasz, on entreprit des essais nombreux pour arriver à la fabrication rationnelle de l'alun et du sulfate d'alumine à partir de l'alunite. M. A. Deggeler, au bout de trois ans de recherches, arriva enfin à élaborer un procédé qui est encore employé, aujourd'hui, à peu près dans sa forme primitive. A la suite de ces essais, la fabrique passa, avec le comte Schönborn, propriétaire des gisements, un contrat durable qui lui assurait le monopole du traitement de l'alunite extraite sur ses terres. J'ai succédé à M. Deggeler et, par mes nombreux essais, au laboratoire et à l'usine, j'ai pu apporter maint perfectionnement à cette préparation. Le présent mémoire a pour but d'exposer les résultats principaux auxquels je suis arrivé.

Le point de départ de cette fabrication, l'alunite, a déjà été, à mainte reprise, soigneusement étudié aux points de vue minéralogique et géologique et je me bornerai à transcrire textuellement ce qu'en dit von Richthofen dans un mémoire paru en 1858 et intitulé *La Contrée de Beregszasz*, mémoire qui a paru dans le *Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt in Wien.*

« La montagne de Beregszasz est tout à fait isolée dans les plaines de Theiss et de Borsova, elle s'étend, dans la direction nord-ouest, sud-est, d'Ardo à Bem sur une longueur de 1 mille et demi et s'élève à 1 000 ou 1 100 pieds au-dessus de la mer. Plus à l'ouest, elle se prolonge dans les hauteurs, isolées aussi de Dedaer, de Begenyer, de Zapszonyer et de Kaszonier. A cette formation appartiennent aussi les collines de Torpa, Kovaszo et Orazi. La montagne principale est célèbre depuis longtemps pour ses gisements d'alunite. Les roches alunifères sont très variables ; les plus riches sont d'un blanc grisâtre, translucides, à grains fins et cristallins, très dures et traversées de nombreuses cavités qui lui donnent un aspect spongieux. En général, ces cavités sont aplaties dans le sens horizontal. Quand la roche est très riche, les parois en sont recouvertes de cristaux d'alunite traversée par des grains quartzeux à surface rugueuse. On rencontre aussi de ces grains dans le corps même du minerai. Vraisemblablement ce genre de roche ne se trouve que par endroits dans la région et ces zones ont été mises à nu par des éboulements, elles se rencontrent dans la partie moyenne de la montagne, au-dessus de Muszay. Cependant la teneur de la roche en alunite est excessivement variable et l'on ne peut parler de titre moyen d'un gisement. Deux faits sont à considérer pour comprendre ces gisements et leur mode de formation. C'est d'abord la présence de couches rocheuses au-dessus de l'alunite, celle-ci étant broyée dans sa partie supérieure. On y trouve des conglomérats de pierre ponce et du tuf. Le second fait, c'est que l'on observe la présence de roches éruptives excessivement variables. Tout près de Ardo et de Beregszasz, à l'est, la montagne est constituée presqu'exclusivement d'obsidienne, de laves pierreuses, etc., la pierre ponce est plus rare. Les mêmes roches se rencontrent entre Muszay et Bem et à beaucoup d'autres endroits. A d'autres places, ou observe des couches de tuf combinées aux roches précédentes et les traversant ou les remplaçant. Il est donc évident que la montagne de Beregszasz est le résultat d'une activité sous-marine. Tantôt il s'est produit des dépôts de roches volcaniques décomposées, tantôt ces roches se sont répandues en torrent dans les formations existantes. C'est un phénomène tout à fait analogue à celui qu'on observe dans le Sud du Tyrol, pour les tufs éruptifs des porphyres augitiques, ceux-là sont presque tous décomposés suivant un processus unique qui dénote une formation spéciale. L'alunite est-elle une formation sédimentaire ou éruptive, a-t-elle été produite sous sa forme actuelle, ou a-t-elle subi depuis sa formation des transformations, dans ce cas, de quel genre sont-elles ?

L'auteur a acquis sur ces questions des idées très nettes. On rencontre dans la vallée Est de la montagne une roche éruptive très remarquable qui ne peut être comparée à aucun autre produit volcanique et qu'on trouve dans les monts de Kovaszo, de Bem et de Kelemenhegy, près de Oroszi. Elle est formée par une masse aussi dure que le quartz, blanche ou grisâtre, renfermant des cristaux nombreux de quartz et des petits cristaux encore plus nombreux et très variables de feldspath. Cette roche est surtout dense à Kelemenhegy et là, elle prend parfois un aspect vitreux. A Bem et à Kovaszo, la densité en est moindre. En certains endroits, la roche prend un aspect presque poreux rappelant même celui de la pierre ponce, et alors les cristaux de quartz font défaut. Près du pont de la Borsova, non loin de Bem, il s'est produit une décomposition très curieuse. A la surface, les cristaux de quartz commencent par

s'effriter, leurs facettes prennent un aspect terne, autour d'eux il se forme un faible anneau bleuté. En même temps la roche devient poreuse et l'on peut supposer, par analogie, que ce phénomène est dû à l'élimination d'acide silicique libre ou à la décomposition des silicates. Dans le stade suivant de la décomposition les pores isolés s'agrandissent en cavités à surfaces rongées. On trouve des cristaux de quartz incrustés dans la substance bleuâtre qui ne formait, au début, qu'un mince anneau. Les cristaux sont alors à peine moitié aussi gros que dans la roche primitive ; ils offrent, en général, la forme de dihexaèdres arrondis et leurs surfaces paraissent rongées quand on les isole de la masse bleue qui les entoure. Cette masse elle-même est, dans ce stade, très poreuse et les cristaux de feldspath ressortent nettement. Si la décomposition va plus loin encore, il se produit à la surface des cavités des croûtes minces d'alunite cristallisée et toute la masse poreuse prend un aspect cristallin, analogue à celui de la dolomie pure. Les cristaux de quartz ont alors presque totalement disparu, on en voit çà et là un ou deux. Il est évident que ce processus doit être dû à l'action de l'acide fluorhydrique qui attaque le quartz et la silice libre puis les silicates et qui, par élimination d'une certaine quantité de matière, rend la roche caverneuse et poreuse. En présence de silice, l'acide sulfurique ne pouvait agir, ce n'est que lorsque les silicates ont été décomposés qu'il a pu prendre sa place et entrer en combinaison avec l'alumine et les alcalis.

Il n'y a pas de doute que toutes les alunites de la montagne de Beregszasz ont pris naissance comme celle de Bem. Outre l'identité du produit final, on rencontre en divers endroits les roches intermédiaires et parfois même la roche primitive. C'est ce que l'auteur a pu observer dans les montagnes de Déda et de Bergany où l'on trouve aussi de l'alunite. Les minerais de Bem, Kovaszo et Kelemenhegy sont le résultat principal de l'éruption de Beregszasz ; ils appartiennent vraisemblablement à une seule et même éruption. On ne peut trouver de cratère propre, bien que le centre de l'activité volcanique ait dû se trouver à l'est de Ordo et de Beregszasz. Après cette puissante éruption, il s'est produit des exhalaisons gazeuses. Les gaz fluorhydrique et sulfurique ont produit l'alunite. La répartition des gisements montre que les gaz ont dû suivre le même chemin que la masse éruptive.

« En dehors des zones que nous avons énumérées, ce mode de décomposition de la roche éruptive n'apparaît plus. Il est, en particulier, curieux de voir ce qui s'est passé au nord de Kelemenhegy. Là, c'est le mode usuel de décomposition par l'eau chargée d'acide carbonique qui s'est produit ; le quartz est resté absolument inattaqué et le feldspath a été peu à peu transformé en kaolin. Cette décomposition est analogue à celle du porphyre quartzeux. »

Les propriétés physiques et chimiques de l'alunite sont aussi sommairement décrites dans les traités de minéralogie et nous ne les répéterons brièvement ici que pour être complets. Ce minéral cristallise en rhomboèdres qui se rapprochent d'un hexaèdre. Les cristaux sont petits, à faces courbes, souvent groupés en masses ou en petits agrégats denses et terreux, mélangés ou traversés de quartz et de feldspath plus ou moins décomposé. Le clivage basique est très net. La dureté oscille en 3,5 et 4, le poids spécifique entre 2,6 et 2,75. Les cristaux sont incolores, blancs, jaunâtres, grisâtres ou rougeâtres.

Propriétés chimiques : infusible au chalumeau, l'alunite dégage de l'eau par calcination, donne la réaction de l'hépar, se colore en bleu par une solution de cobalt. Elle n'est attaquée ni par l'acide chlorhydrique, ni par l'acide sulfurique dilué, mais se dissout totalement à chaud dans l'acide sulfurique $d = 1,62$; au-dessous de cette concentration, la dissolution est incomplète. Sa propriété la plus importante, celle sur laquelle est basé son emploi dans l'industrie, est de céder à l'eau bouillante sa potasse à l'état d'alun lorsqu'elle a été portée au rouge et, dans ces conditions, de fournir un résidu d'alumine soluble dans l'acide sulfurique dilué.

Quand elle est pure, l'alunite répond à la formule K^2O, $3\,Al^2O^3$, $4\,SO^3 + 6H^2O$ ou $K^2SO^4Al^2(SO^4)^3$. $2Al^2(OH)^6$, elle renferme, pour 100 parties, 11,37 p. K^2O, 36,98 p. Al^2O^3, 38,62 p. SO^3 et 13,03 p. H^2O.

L'alunite qu'on trouve dans les gisements de Beregszasz est un minerai qui renferme de notables proportions de silice (20-45 %). En décomptant la silice libre, on arrive à peu près à la formule ci-dessus.

Voici, par exemple, la composition d'un échantillon.

	Composition réelle %	Silice décomptée %		Composition réelle %	Silice décomptée %
SiO^2	28,2	—	K^2O.	7,1	9,9
Al^2O^3	28,1	39,1	H^2O.	9,0	12,6
SO^3.	27,6	38,4			

Nous citerons encore les analyses annuelles moyennes de 1889-1901. Les chiffres indiqués ont été obtenus en faisant les moyennes des analyses de chaque mois.

	1889	1890	1891	1892	1893	1894	1895	1896	1897	1898	1899	1900	1901
SiO^2 .	24,93	29,43	34,89	27,7	23,6	28,2	26,5	33,6	30,2	29,6	43,8	46,4	46,3
SO^3 .	29,0	26,5	24,3	27,0	30,8	27,6	28,5	25,6	26,4	26,6	21,0	21,8	20,6
Al^2O^3.	29,2	27,7	35,4	27,7	30,6	28,1	29,8	26,8	29,3	28,8	19,7	21,6	19,8
K^2O .	7,6	6,9	6,1	6,7	6,8	7,1	7,6	6,8	7,4	7,8	5,8	6,2	6,1
H^2O .	9,2	9,6	9,3	10,9	8,2	9,0	7,5	7,9	6,7	7,2	9,7	4,0	7,2

On a calculé comme alumine la teneur très faible en oxyde ferrique (0,08-1,12 %).

A ce sujet, nous indiquerons encore sommairement les modes d'analyse de l'alunite. La détermination de l'acide sulfurique se fait par le procédé usuel en attaquant, par le carbonate sodico-potassique, l'alunite finement pulvérisée et séchée à 100°. On reprend par l'acide chlorhydrique, on filtre la silice, on précipite l'alumine par l'ammoniaque à chaud, on filtre et on dose l'acide sulfurique par le chlorure de baryum.

La détermination du potassium est assez simple par suite de l'absence des métaux alcalino-terreux et du sodium. On broye finement 1 gramme environ d'alunite et on calcine durant un quart d'heure dans un creuset de platine, on reprend par l'eau bouillante aiguisée d'acide chlorhydrique, on ajoute directement de l'ammoniaque pour précipiter l'alumine, on filtre, on évapore la filtration et on calcine légèrement pour chasser les sels ammoniacaux, on reprend par l'eau, filtre derechef pour séparer le faible résultat insoluble, on évapore, calcine et pèse comme K^2SO^4.

Comme contrôle, on peut doser aussi le potassium à l'état de PtK^2Cl^6 en traitant l'alunite par l'acide fluorhydrique ou un mélange de fluorure d'ammonium et d'acide sulfurique, afin d'éliminer la silice, on précipite l'alumine et on procède ensuite comme pour le dosage du potassium dans le sulfate.

Les résultats obtenus par ces deux méthodes ont été absolument concordants. On dose l'eau combinée par différence.

On peut aussi dissoudre l'alunite au moyen de l'acide de Mitscherlich (8 parties H^2SO^4 + 3 parties H^2O). Tout se dissout sauf la silice. En dosant ainsi ce constituant du minerai, on arrive exactement au même résultat que par le traitement au carbonate sodico-potassique, ce qui montre que la silice existe dans l'alunite à l'état de quartz et non en combinaison.

*
* *

Après ces considérations générales sur la matière première, nous allons étudier les points suivants :

I. — Opérations constituant la fabrication. Facteurs à prendre en considération et procédés à employer pour obtenir une bonne marche.

II. Composition et propriétés que doit présenter le résidu final.

III. Moyens d'arriver aux pertes minima et à un rendement aussi voisin que possible de celui qu'on prévoit théoriquement.

I. — La fabrication

Celle-ci se subdivise dans les opérations suivantes :

a) Grillage ;

b) Traitement de la substance grillée à l'acide sulfurique et dilution convenable à l'eau ;

c) Séparation des matières formées dans l'opération précédente, soit alun en poudre et solution de sulfate d'alumine ;

d) Préparation de l'alun commercial à partir de l'alun en poudre ;

e) Fabrication de solution de sulfate d'alumine à 15 °/₀ Al^2O^3 à partir de la solution brute.

a) — *Grillage.*

On pouvait se demander s'il n'était pas possible de dissoudre le minerai brut en le traitant directement par l'acide des chambres (50°-60° Bé). Pour répondre à cette question, on fit, au laboratoire, les essais suivants :

On chauffa, dans une capsule de porcelaine, 200 grammes de minerai broyé en grains d'environ 1 millimètre de diamètre avec 120 grammes d'acide sulfurique à 61° Bé jusqu'à ce qu'il commençât à se dégager des vapeurs d'acide sulfureux ; la masse, pâteuse au début, devenait de plus en plus épaisse et, à ce moment, était dure comme de la pierre. On reprit alors par l'eau bouillante et le résidu fut séché et pesé, le poids trouvé fut de 97 grammes.

Le minerai renfermait :

SiO^2	31,46 °/₀	K^2O	6,39 °/₀
Al^2O^3	27,80 »	H^2O	7,89 »
SO^3	26,38 »		

Le résidu avait la composition suivante :

SiO^2	62,01 °/₀	K^2O	2,80 °/₀
Al^2O^3	15,96 »	H^2O	5,27 »
SO^3	13,96 »		

Les 200 grammes de minerai employés représentaient donc :

SiO^2	62,92 gr.	SO^3	52,76 gr.
Al^2O^3	55,60 »	K^2O	12,78 »

Et les 97 grammes de résidu

SiO^2	60,15 gr.	SO^3	13,54 gr.
Al^2O^3	15,48 »	K^2O	2,72 »

Il avait donc passé en solution :

SiO^2	2,77 gr. ou 4,40 °/₀	SO^3	39,22 gr. ou 74,34 °/₀
Al^2O^3	40,12 » ou 72,16 »	K^2O	10,06 » ou 78,72 »

On a donc dissous, en moyenne, 75 °/₀ des matières solubles. La solution renfermait encore 17,6 °/₀ d'acide sulfurique libre.

On ne peut arriver à une solubilisation complète, comme le montreront les essais ultérieurs, qu'en employant une fois et demie la quantité d'acide théoriquement nécessaire. Mais pratiquement cela ne peut se faire, car on ne pourrait éliminer cet excès que par l'addition d'un alcali, ce qui serait trop coûteux. On ne peut donc employer la dissolution dans l'acide sulfurique sans grillage préliminaire.

Le but de cette opération est de porter l'alunite à une température telle que l'eau d'hydratation se dégage, mais non (ou en très petite quantité, l'acide sulfurique) afin de faciliter l'action ultérieure de cet acide. On met ainsi en valeur les trois composants précieux du minerai (K^2O, Al^2O^3 et SO^3), à l'état d'alun et de sulfate d'alumine, la silice restant à l'état de sable insoluble. Ce grillage paraît modifier l'état moléculaire de l'alunite. Pour arriver à bien réussir le grillage, c'est-à-dire à maintenir tout le minerai à une température déterminée avec perte minimum en gaz sulfureux, il faut tenir compte des facteurs suivants :

1° Grosseur des grains de minerai ;
2° Température du grillage ;
3° Durée du grillage ;
4° Grandeur de la surface de grillage ;

Pour étudier ces divers points on fit des essais en grand dans le four même employé pour cette opération.

Des expériences préliminaires donnèrent d'emblée les limites supérieure et inférieure pour la grosseur des grains, la durée du grillage et la température.

Au cours du grillage, le minerai, primitivement gris, devient de plus en plus jaunâtre et rougeâtre ; cette variation de teinte est due à la présence d'une petite quantité d'oxyde ferrique. En augmentant la durée et la température de l'opération, la coloration grise passe de plus en plus au jaune rougeâtre à l'intérieur du grain, jusqu'à ce que la teinte de celui-ci devienne homogène. On vit ainsi qu'on ne pouvait arriver à un bon résultat lorsque les grains avaient 10 ou même 7 millimètres de diamètre ; en effet, même après un grillage de 6 heures au rouge vif, opération durant laquelle il se dégageait des nuages d'acide sulfuré, les grains présentaient encore un noyau de minerai non transformé. On broya donc le minerai de façon qu'il traversât intégralement un tamis de 5 millimètres de côté de maille et on le soumit pendant 3, 4 et 5 heures à une température aussi constante que possible.

La charge une fois grillée fut tamisée de façon à la séparer en trois catégories, savoir : grains de 3-5 millimètres, grains de 1-3 millimètres et grains au-dessous de 1 millimètre. Le résultat du grillage était donné par la quantité de potasse et d'alumine solubilisée en chauffant une demi-heure une prise d'échantillon pulvérisé avec de l'acide sulfurique tel qu'il est employé dans la marche industrielle. On déterminait la quantité d'acide sulfurique en traitant un autre échantillon par de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique et en précipitant par le chlorure de baryum. Plus le grillage est complet, plus les proportions de K^2O, Al^2O^3 et SO^3 solubles sont élevées ; elles atteignent leur minimum lorsque l'on a chassé la totalité de l'eau d'hydratation. Un chauffage ultérieur provoquerait une décomposition partielle du sulfate d'alumine et l'on perdrait de l'acide sulfurique. Le tableau suivant résume les résultats obtenus.

Grosseur des grains . .	3-5 millimètres			1-3 millimètres			Moins de 1 millimètre		
Durée du grillage (heures)	3	4	5	3	4	5	3	4	5
Température du grillage	600	700	830	600	700	830	600	700	830
Al^2O^3 solubilisé . . .	20,1	24,8	26,8	22,9	26,6	27,7	26,7	28,0	28,8
SO^3 » . . .	19,1	23,4	22,2	21,8	24,4	22,0	25,2	22,0	20,2
K^2O » . . .	5,4	6,1	6,8	6,2	6,8	7,0	6,6	7,1	7,2

L'alunite employée présentait la composition suivante :

SiO^2	35,0 %	K^2O	6,1 %
Al^2O^3.	25,7 »	H^2O	8,4 »
SO^3	24,8 »		

On voit donc, comme on pouvait le prévoir, que plus le diamètre des grains est faible, plus le grillage est complet en peu de temps et à basse température. Le grillage n'est pas encore terminé pour les morceaux les plus gros que les plus fins sont déjà surcuits et perdent de l'acide sulfurique. On atteint donc d'autant plus rapidement et avec d'autant moins de combustible le résultat voulu que le broyage est plus complet. Mais on fit bientôt l'expérience qu'il ne faut pas descendre au-dessous de 3 millimètres si l'on ne veut s'exposer à de grosses pertes dues mécaniquement au tirage du four.

On observe les faits suivants lors du grillage de minerai broyé à 3 millimètres. Dès qu'elle a atteint le rouge sombre, toute la masse se gonfle et se délite de telle sorte que le tirage du four entraîne dans les canaux une quantité considérable d'alunite qui les obstrue, ce qui amène de graves perturbations dans la marche. Sur 1 000 kilogrammes mis en œuvre, on retira 500 kilogrammes, le reste avait passé dans les canaux. Lors de la vidange, il se dégageait aussi des nuages de poussière nuisible à la santé des ouvriers Il ne pouvait donc être question de broyer plus fin que 4-5 millimètres.

Pour être complet, on fit alors des essais de laboratoire sur du minerai plus fin, ces expériences confirmèrent les résultats précédents, comme le montre le tableau ci-dessous.

Grosseur des grains	Température	Al^2O^3	SO^3	K^2O
1,5 millimètre	600°	26,5	24,4	6,7
0,5 »	550°	28,0	25,5	6,8
Très fins.	450°	28,5	26,5	6,8

Quant à l'influence de la hauteur de la couche à griller, des essais en grand la mirent nettement en lumière. Sur la même surface on chargea une fois 850 kilogrammes, une autre fois 750 kilogrammes de minerai en grains de 5 millimètres ; au bout de 3, 4 et 5 heures on préleva des échantillons qui donnèrent les résultats consignés dans le tableau ci-dessous :

	850 kilogrammes			700 kilogrammes		
	Al^2O^3	SO^3	K^2O	Al^2O^3	SO^3	K^2O
3 heures	20,1	22,2	5,2	23,2	24,3	6,1
4 »	24,7	20,9	6,6	27,4	23,8	6,6
5 »	26,6	18,6	7,2	28,2	21,0	7,0

Toutes ces expériences, qui furent répétées un grand nombre de fois dans le cours d'une année, montrent bien l'influence des divers facteurs énumérés au début de ce chapitre. Elles indiquent aussi les meilleures conditions de grillage soit : minerai broyé à 5 millimètres ; grillage de 4 heures à 750°-800° ; hauteur de la couche à griller de 8 centimètres environ.

La perte en poids, dans ces conditions, est de 12-14 %, la perte en acide sulfureux y entre pour 4-5 %.

b) *Traitement à l'acide sulfurique du minerai grillé.*

Les questions à résoudre étaient les suivantes :

1° Jusqu'à quel degré doit-on broyer le minerai grillé ;

2° Quelles sont les concentrations limites de l'acide sulfurique à employer.

3° Jusqu'à quel degré doit-on diluer la masse obtenue par traitement à l'acide sulfurique pour, d'une part, séparer le plus possible de silice et, d'autre part, obtenir la solution la plus concentrée possible d'alun et de sulfate d'alumine.

Sur le premier point on pouvait admettre, *a priori*, que plus la matière serait finement broyée, plus aussi l'action de l'acide sulfurique serait rapide et complète. Mais comme le broyage est d'autant plus cher qu'il est plus complet, il fallait déterminer d'abord au laboratoire l'importance de cette condition.

Dans ce but on fit bouillir avec la quantité d'acide sulfurique nécessaire à la dissolution du minerai à divers degrés de finesse. En titrant ensuite la quantité d'acide libre on devait en trouver d'autant moins que la solubilisation avait été plus complète. Voici quelques résultats obtenus :

Grosseur des grains . . .	5 millim.	3 millim.	1 millim.	moins de 1 millim.
H^2SO^4 libre	29,1 %	20 %	15 %	1,5 %

Il en résulte que, pour arriver à une dissolution complète, le minerai doit être finement pulvérisé.

Sur le second point on reconnut qu'on ne pouvait employer l'acide à 50-60 Bé sous peine d'obtenir aussitôt une masse dure comme de la pierre ne se laissant que très difficilement extraire à l'eau chaude. Il fallait donc employer un acide plus dilué. De nombreux essais montrèrent qu'en employant de l'acide à 30-35° Bé on obtient une masse pâteuse facilement extraite par l'eau. On peut déterminer par le calcul la concentration la plus favorable. Les corps formés par l'action de l'acide sulfurique, l'alun et le sulfate d'alumine, renferment de l'eau de cristallisation ; il faut donc ajouter assez d'eau pour que les combinaisons cristallisées puissent se former. L'alun renferme 24 molécules d'eau de cristallisation, soit pour 100 parties d'alun 45,5 p. d'eau.

Le sulfate d'alumine contient 18 mol. d'eau, soit pour 100 parties, 48,6 p. d'eau.

De là on déduit la quantité minimum d'eau que doit renfermer l'acide.

Un minerai grillé avait, par exemple, la composition :

SiO^2	42,9 %	SO^3	23,8 %
Al^2O^3	26,7 »	K^2O	6,5 »

6,5 p. K^2O donnent 65,6 p. d'alun renfermant 29,8 p. d'eau. D'autre part il se forme 126,9 p. de sulfate d'alumine renfermant 61,5 p. d'eau. Il faut donc employer 29,8 + 61,6 = 91,4 p. d'eau. Or, il faut employer 69,1 p. H^2SO^4 à 60° pour dissoudre 100 parties de minerai. Cet acide renferme 25 parties d'eau. Il faut donc lui ajouter 66,4 p. d'eau. On obtient ainsi de l'acide à 34° Bé. On n'a aucun intérêt à descendre au-dessous de cette concentration, car en diluant l'acide, on augmente la durée de la solubilisation. En traitant le minerai grillé par de l'acide à 30° Bé et par de l'acide à 15° Bé pendant des temps égaux et en rajoutant de l'eau au fur et à mesure de l'évaporation, on a obtenu les résultats suivants :

Acide à 30° Bé	Durée (heures). . . .	1/4	1/2	1	1 1/2
	Al^2O^3 solubilisé % . . .	22,9	25,9	25,5	25,5
Acide à 15° Bé	Durée (heures). . . .	1/4	1/2	1	1 1/2
	Al^2O^3 solubilisé % . . .	20,2	21,6	23,7	24,4

Enfin la quantité d'acide à ajouter dépend évidemment de la composition du minerai et du grillage qu'il a subi, les parties mal grillées n'étant pas attaquées par l'acide. Si le grillage a été trop intense, il s'est dégagé de l'acide sulfurique aux dépens du sulfate d'alumine et il faut compenser cette perte par une addition supplémentaire et correspondante d'acide. Nous allons étudier sur un exemple les quantités théoriquement nécessaires pour le minerai brut et pour le minerai grillé.

Le minerai brut présentait la composition suivante :

SiO^2	37,5 °/₀	K^2O	5,8 °/₀
Al^2O^3	23,2 »	H^2O	9,7 »
SO^3	23,7 »		

Les 5,8 p. K^2O donnent 58,5 p. d'alun qui comportent 6,3 p. Al^2O^3 et 19,7 p. SO^3. Il reste disponible 23,2-6,3 = 16,9 p. Al^2O^3 qui se combineront à 39,4 p. SO^3. Il faut donc disposer de 19,7 + 39,4 = 59,1 p. SO^3. Le minerai en renfermant 23,8 il faut en ajouter 35,3 soit 55,4 p. d'acide sulfurique à 60° Bé.

Le calcul est le même pour le minerai grillé. Celui-ci renfermait :

SiO^2	42,9	SO^3	23,8
Al^2O^3	26,7	K^2O	6,5

On trouvera comme dans le calcul précédent que la formation de l'alun nécessite 22,1 p. SO^3 et celle du sulfate d'alumine 45,7 p. SO^3.

D'autre part, le minerai renferme 23,8 p. SO^3. Il faudra donc ajouter 22,1 + 45,7 — 23,8 = 44,0 p. SO^3 soit 69,1 p. d'acide à 60° Bé.

En tenant compte de la perte au grillage, on trouve que s'il faut 55,4 p. d'acide pour 100 parties de minerai brut il faut pour 100 parties de minerai brut après grillage 59,4 p. d'acide.

On a donc perdu 4 °/₀ d'acide au grillage.

Mais comme nous l'avons vu, la réaction produite par le grillage n'est jamais totale. Les quantités de Al^2O^3, K^2O et SO^3 déterminées par désagrégation au carbonate sodico-potassique sont, en effet, toujours plus élevées que celles qu'on détermine par ébullition avec l'acide dilué. C'est ainsi qu'on a trouvé par traitement.

A l'acide sulfurique à 30° Bé	24,4 Al^2O^3	au lieu de	26,7
A l'acide chlorhydrique à 20° Bé	22,8 SO^3	au lieu de	23,8

Il en résulte qu'il ne faut employer que 62,3 p. d'acide sulfurique à 60° au lieu de la quantité que nous avons précédemment déterminée.

On pouvait dès lors s'attendre à obtenir une solution neutre en diluant à 35° Bé cette quantité d'acide et en l'employant au traitement à chaud du minéral grillé, en rajoutant à mesure l'eau évaporée.

Ce n'est cependant pas le cas, on obtient toujours une solution plus ou moins acide ; celle-ci est toujours trouble et ne dépose pas à moins qu'on ne la dilue fortement. On procéda comme il suit pour déterminer la composition du produit en suspension. On dilua fortement avec de l'eau une certaine quantité de solution. Le précipité déposé fut filtré, lavé à fond, séché à 100° et analysé. Le résultat moyen des déterminations fut :

SiO^2	12,4 °/₀	K^2O	6,0 °/₀
Al^2O^3	33,4 »	H^2O	18,3 »
SO^3	29,9 »		

Ce produit céda à l'acide sulfurique à 30° Bé bouillant :

Al^2O^3	25,5 °/₀
K^2O	4,5 »

Soit environ 70 °/₀ de l'alumine et de la potasse totale qu'il renferme.

Ces analyses montrent que ce produit en suspension est du minerai grillé non dissous, susceptible d'être solubilisé en grande partie quand on augmente la proportion d'acide. Pour étudier l'influence d'un excès d'acide sulfurique on procéda à des essais en grand. Dans une cuve de 4 500 litres on plaçait 2 000 kilogrammes de minerai grillé et finement broyé que l'on traitait, comme nous l'indiquerons plus loin, par des quantités croissantes d'acide sulfurique ; on complétait avec de l'eau le volume à 4 500 litres, on laissait clarifier durant 48 heures puis on déterminait l'acide libre et la proportion de matières en suspension par litre. On a obtenu ainsi les résultats suivants :

H^2SO^4 libre		Grammes de matières en suspension par litre
par litre	°/₀ de minerai	
10	2,3	18
13	2,9	13
18	4,1	8
20	4,5	6
24	5,4	4
38	6,3	1
34	7,7	0,1

On voit bien que l'excès d'acide diminue énormément la proportion de matière en suspension. Mais le calcul montra que les frais de la neutralisation subséquente étaient hors de proportion avec l'avantage qu'il y avait à obtenir une solution claire. C'est vers 4 à 5 grammes de matières en suspension par litre que s'établit la balance.

Ces matières se séparent en grande partie avec l'alun qui cristallise lors du refroidissement des solutions, il en reste aussi un peu dans les eaux mères qui constituent la solution de sulfate d'alumine.

Comme il faut ajouter un excès d'acide sulfurique à 60° Bé de 4 à 5 °/₀ de minerai afin d'obtenir une solution suffisamment claire, on voit qu'il faut porter à 66,3 la quantité d'acide que nous avons précédemment trouvée égale à 62,3. En rapportant cette valeur au minerai brut et en tenant compte de

la perte au grillage, on voit qu'il faut employer 57 parties d'acide pour 100 parties de minerai traité, chiffre qui concorde bien avec celui qu'indique la pratique (55-56 parties).

Il faut maintenant séparer par l'eau bouillante les produits solubles de la silice insoluble dans la masse traitée par l'acide sulfurique. Pour déterminer la quantité d'eau à employer dans ce traitement on est parti du principe suivant :

Obtenir une solution de sulfate d'alumine aussi concentrée que possible, afin d'éviter les frais de reconcentration ultérieure, sans que cependant ce sel cristallise avec l'alun.

Pour étudier ce point on effectua des essais en grand. On traitait un poids donné de la masse obtenue par traitement à l'acide sulfurique par des quantités d'eau variable, on déterminait, après clarification, le poids spécifique de la solution obtenue avec un aréomètre et on dosait l'alun et le sulfate d'alumine du résidu.

Après refroidissement de la solution dans un bac de bois garni de plomb de forme aplatie, on déterminait le volume des eaux-mères et leur teneur en sulfate d'alumine et en alun ainsi que le poids d'alun séparé et sa teneur.

De ces chiffres on déduisait le rendement de l'opération. Il y a lieu de tenir bien compte de la quantité d'alun qui reste en solution et qui constitue une perte. A 36° Bé on atteint le degré de concentration le plus élevé, car une solution à 36°,5-37° Bé laisse déjà déposer du sulfate d'alumine par refroidissement.

Solution chaude

	Degrés Baumé					
	21	24	26	27	35	36
H_2SO_4 libre	13,2	11,2	18,1	13,7	19,6	20,0
Alun	164,5	179,7	218,0	269,9	316,0	330,5
Sulfate d'alumine	259,3	314,7	329,3	343,0	455,0	468,0
Litres de solution	3536	3502	3468	3264	3536	3774
Kilogrammes d'alun	582	629	756	881	1117	1247
Kilogrammes de sulfate d'alumine	917	1109	1142	1120	1608	1766

Solution froide

	Degrés Baumé					
	19	22	24	25	33	33,5
H_2SO_4 libre	14,7	13,8	19,6	17,6	26,4	25,8
Alun	35,4	34,8	35,4	40,9	28,0	24,4
Sulfate d'alumine	303,3	374,7	408,0	440,3	631,3	635,5
Litres de solution	2643	2611	2488	2033	2176	2332
Kilogrammes d'alun	93,6	90,9	88,1	83,2	60,9	56,9
Kilogrammes de sulfate d'alumine	802	978	1015	1025	1373	1484
Rendement en alun	83,9	85,6	88,5	90,6	94,6	95,4
Alun °/₀ de sulfate d'alumine	11,6	9,3	8,6	8,1	4,4	3,9

Il résulte de ces tableaux que plus la concentration est élevée, meilleur est le rendement en alun ; au-dessus de 36° Bé, le sulfate d'alumine commence aussi à se déposer, par refroidissement, en paillettes nacrées. On voit aussi que le rendement maximum en alun est de 95,4 °/₀ et que, par conséquent on ne peut éviter une perte de 4,6 °/₀.

c) *Séparation de l'alun et du sulfate d'alumine.*

Cette séparation s'opère très simplement par le seul refroidissement de la solution. On laisse le refroidissement se faire dans de longs bacs en bois doublé de plomb jusqu'à ce que la température du liquide soit égale à celle de l'extérieur. On décante alors le liquide qui renferme tout le sulfate d'alumine, un peu d'alun et un peu d'acide sulfurique libre. L'alun en poudre cristalline tapisse le fond et les parois du récipient et renferme les matières primitivement en suspension dans le liquide.

Le traitement de purification de l'alun et de la solution de sulfate d'alumine ne présente que peu de choses nouvelles ; il est analogue à tous les procédés de transformation des produits bruts en produits purs. Aussi pour être complets nous bornerons-nous à quelques mots sur la composition des produits à traiter et des produits obtenus.

d) *Transformation de l'alun brut en alun pur.*

L'alun obtenu dans l'opération précédente est coloré en jaune ou en rouge par de l'oxyde ferrique qui est devenu insoluble lors du grillage. On dissout le sel dans de l'eau chaude, on laisse déposer et on fait cristalliser lentement dans des récipients profonds. Autrefois on commençait par passer l'alun brut à la centrifuge pour en éliminer toute l'eau-mère. Mais nous avons trouvé que cette opération était superflue. L'eau-mère, employée à une série de dissolutions, s'enrichit bien en sulfate d'alumine

et en acide libre, mais dès que la proportion en devient gênante pour la bonne cristallisation de l'alun, on l'ajoute simplement à l'eau qui sert à extraire la masse traitée à l'acide sulfurique.

Voici deux exemples d'alun centrifugé et non centrifugé et des solutions concentrées qu'ils fournissent :

	Alun centrifugé	Alun non centrifugé 1	Alun non centrifugé 2
Alun	96,0 %	90,0	73,0
Matières insolubles	0,2 »	0,5	0,8
H^2SO^4 libres	— »	0,4	0,6
Sulfate d'alumine	1,0 »	2,6	14,3
Eau	2,8 »	6,5	11,3

Les chiffres sous 1 et 2 sont les valeurs limites entre lesquelles oscille en pratique la composition de l'alun brut.

Voici les compositions des solutions obtenues.

	Avec alun centrifugé	Avec alun non centrifugé
Degré Baumé à 90°	40	38
H^2SO^4 libre par litre	—	7,4 grammes
Alun par litre	840 grammes	379,2 »
Sulfate d'alumine par litre	6,1 »	15,3 »
Matières insolubles par litre	2,4 »	8.9 »

La densité maximum des solutions d'alun doit, en pratique, être de 38°-40° Bé à 90°. [La densité maximum d'une solution d'alun pur est de 45° Bé à 90°, on l'obtient en dissolvant 357 parties d'alun dans 100 parties d'eau chaude. Par refroidissement on obtient 96 parties d'eaux-mères à 8°,5 Bé à 17° renfermant 12 parties d'alun]. Pour les solutions très concentrées les matières en suspension ne se déposeraient pas et l'on obtiendrait par suite un produit de qualité inférieure.

La composition normale des eaux-mères de l'alun raffiné est la suivante :

Densité	18° Bé à 17°		
Alun	200,00	grammes	par litre
Sulfate d'alumine	37,40	»	»
H^2SO^4 libre	17,90	»	»
Fe à l'état de FeO	0,08	»	»
Fe à l'état de Fe^2O^3	0,01	»	»

Lorsqu'on a fait plusieurs opérations avec le même liquide, elle devient :

Densité à 17°	16° Bé		
Alun	65,30	grammes	par litre
Sulfate d'alumine	126,00	»	»
H^2SO^4 libre	50,00	»	»
Fer ferreux	0,10	»	»
Fer ferrique	0,04	»	»

L'alun obtenu, particulièrement celui qui cristallise contre les surfaces de plomb, est en cristaux superbes, atteignant jusqu'à 35 centimètres qui sont des octaèdres bien formés, à angles arrondis, soit la combinaison. O ∞ O ∞ ; il est absolument exempt de fer. Nous ne disons rien de ses propriétés qui sont décrites dans tous les manuels.

e) *Préparation de la solution de sulfate d'alumine à partir des eaux-mères de première cristallisation.*

La composition des eaux-mères de l'alun brut varie dans les limites ci-dessous :

Densité	28°-33° Bé		
H^2SO^4 libre	25- 35	grammes	par litre
Sulfate d'alumine à 15 % Al^2O^3	540-635	»	»
Alun	4- 5	»	»
Fer ferreux	0,144-0,160	»	»
Fer ferrique	0,100-0,148	»	»
K^2O pour 100 kilog. de sulfate d'alumine	0,4-0,6	kilogrammes	

Avant de procéder à l'évaporation il faut neutraliser le plus possible la solution. On employait dans ce but, durant les 7 premières années de fabrication, de l'hydrate d'alumine. On précipitait par de la soude Leblanc une solution de sulfate d'alumine, on lavait, décantait puis passait au filtre-presse le carbonate basique obtenu. Cette manipulation étant très chère, on essaya d'abord de neutraliser directement la solution par de la craie en poudre employée en excès, ce qui réduisit les frais à 1/3. Mais les solutions se clarifient mal et il faut favoriser le dépôt des matières en suspension par une addition de gélatine à chaud. Enfin on trouva, après de nombreux essais, qu'un lait de chaux épais employé en quantité théorique est le meilleur et le moins coûteux des réactifs. — Les solutions ainsi neutralisées sont évaporées à la vapeur jusqu'à ce qu'elles renferment 15 % Al^2O^3, c'est-à-dire jusqu'à 50° Bé .

Le sulfate d'alumine ainsi préparé renferme en moyenne :

Matières insolubles	0,02-0,04 %
H^2SO^4 libre	0,04-0,08 »
Al^2O^3	15 »
Fe	0,04-0,08 »
K^2O	0,04-0,06 »

II. — Composition du résidu insoluble de la dissolution de l'alunite grillée.

Les substances qui se déposent du sein de la solution d'alun et de sulfate d'alumine sont lavées deux fois à l'eau chaude par décantation. Ce résidu devrait être de la silice pure si le grillage avait été complet, le broyage parfait, l'action de l'acide sulfurique totale et le lavage absolu.

Or, ces conditions ne peuvent être réalisées en pratique, les frais qui en résulteraient seraient hors de proportion avec le résultat obtenu. C'est donc un produit sablonneux mélangé d'une matière plus pâteuse. La composition de la portion sablonneuse, qui ne renferme que peu de composants solubles, est, en moyenne, la suivante après lavage :

SiO^2	93,8 %	K^2O	0,6 %
Al^2O^3	3,8 »	H^2O	0,8 »
SO^3	0,8 »		

La composition de la masse pâteuse séchée à 100° oscille dans les limites ci-dessous.

	%		Soluble		Insoluble	
	1	2	1	2	1	2
SiO^2	77,1	85,6	—	—	—	—
Al^2O^3	6,1	4,9	1,9	4,2	4,2	0,7
SO^3	5,8	3,5	4,8	1,6	1,0	1,9
K^2O	0,9	0,5	0,8	0,5	0,1	0,01
H^2O	10,1	5,5	—	—	—	—

Dans les chapitres précédents nous avons étudié les propriétés et la façon dont se comporte l'alunite au point de vue de l'utilisation la plus complète possible de ceux de ses constituants qui présentent une valeur marchande et nous avons suivi les diverses phases du traitement de ce minéral. Nous allons maintenant donner une description courte et générale de la fabrication en grand.

L'alunite est broyée préalablement dans un casse-pierre, puis passe dans un moulin à meules d'où elle sort à travers un tamis de 5 millimètres de maille. Le minerai passe alors au grillage. C'est un four ordinaire qui est employé pour cette opération. Les gaz enflammés passent d'abord par quatre canaux au-dessous de la sole puis reviennent sur la charge directement ; avant de quitter le four, ils traversent un second étage où ils réchauffent une deuxième charge. Le poids de la charge est de 850 kilogrammes ; elle est régulièrement étalée sur une sole de 13 mètres carrés. Au bout de 4 heures de chauffe au rouge vif on décharge la masse dans des wagonnets de fer. Après refroidissement on broye très fin, mais sans tamiser, dans un moulin à meules de pierre. On contrôle cette pulvérisation au laboratoire : le produit doit passer au tamis de 0,5 mm. sans laisser un résidu de plus de 10 %.

L'alunite grillée est alors montée par un monte-charge aux cuves à dissolution placées à un étage un peu élevé. Ce sont des cuves en bois doublé de plomb, au fond desquelles se trouve un serpentin perforé pour l'admission de vapeur, ce serpentin est long de 20 mètres et son diamètre intérieur est de 30 centimètres cubes. Chaque cuve cube 4 500-5 000 litres et l'on y charge 2 000–2 400 kilogrammes d'alunite grillée.

Avant de verser l'alunite on introduit la quantité voulue d'acide à 35° Bé , on chauffe à 100° puis on ajoute rapidement le minerai et on abandonne la masse pâteuse et bouillonnante jusqu'à ce que l'on n'y voie plus de mouvement, ce qui a généralement lieu au bout de deux heures. On ajoute alors de l'eau, ou mieux des eaux de lavage des résidus, en admettant la vapeur et l'on fait bouillir pendant environ deux heures. La densité du liquide avec les matières en suspension doit être de 39° Bé au bout de ce laps de temps. Après clarification le liquide titre alors 36° Bé à 90°.

Pour que la solution ne se refroidisse pas superficiellement, on la couvre d'une couche d'eau de 5 centimètres de haut et on laisse déposer 48 heures. Le volume de liquide final est d'environ 4 500 litres. Après clarification on fait couler la solution dans les cristallisoirs, bacs en bois aplatis (longueur 2,4 m largeur 1,9 m. hauteur 0,6 m.). Au bout de 8 jours, la cristallisation est terminée. Un cristallisoir donne environ 1 000 kilogrammes d'alun et 1 900 kilogrammes de sulfate d'alumine à 15 % Al^2O^3.

L'alun brut est redissous à chaud dans des cuves de bois garnies de plomb et munies d'un serpentin. On additionne la cuvée d'eaux-mères et du fond des cristallisoirs de raffinage. On obtient ainsi un liquide à 39°-40° Bé qui, au bout de 12 heures, est assez clarifié pour qu'on le transporte aux cristallisoirs. Ceux-ci sont en bois doublé de plomb (3,4 m. de long, 1,25 m. de large et 1,25 m. de haut) à l'intérieur desquels sont suspendues, par l'intermédiaire de fortes lattes de bois, des lames de plomb sur lesquelles, au bout de 10 jours, on trouve les plus beaux cristaux. La cristallisation sur les parois est moins belle, celle du fond mauvaise, comme cela arrive généralement dans ces sortes d'opérations. Les cristaux sont ensuite lavés à l'eau.

Un cristallisoir fournit généralement :

1 800-3 500 kilogrammes d'alun cristallisé
3 500 kilogrammes de solution à 18° Bé = 700 kilogrammes d'alun
1 200 » de cristaux de fond

Les eaux-mères sont neutralisées à la chaux dans des bacs en bois doublé de plomb, clarifiées par un court dépôt, puis envoyées par un injecteur dans des réservoirs situés au-dessus des chaudières d'évaporation. De là elles coulent dans ces chaudières où on les amène à 50° Bé. Les chaudières sont des caisses rectangulaires aplaties de 3,3 m.c., profondes de 40 centimètres cubes et dont le fond s'incurve vers le centre où se trouve le trou de vidange ; elles sont munies d'un serpentin de plomb de 25 centimètres cubes de diamètre intérieur. Il faut 10 heures environ pour traiter 3 400 litres de solution. On coule alors sur des tables, en réglant l'épaisseur de la couche à 4-5 centimètres ; après refroidissement on concasse la masse et on l'emballe.

III. — Rendements et pertes de fabrication.

La comparaison du rendement pratique en produit final à partir des matières premières avec le rendement théoriquement possible fournit une base intéressante pour juger de la valeur du procédé employé. Plus la différence est grande, plus grandes aussi sont les pertes et moins le procédé est parfait, c'est alors au directeur de rechercher la cause de ces pertes et de travailler par tous les moyens possibles à les abaisser.

L'exemple suivant, tiré de notre fabrication, permettra au lecteur de se rendre compte de l'état de de notre procédé.

L'alunite employée renfermait :

SiO^2	36,5 %	K^2O	5,8 %
Al^2O^3	23,2 »	H^2O	10,7 »
SO^3	23,8 »		

La perte au grillage était de 14 %, le minéral grillé renfermait :

SiO^2	42,9 %	SO^3	23,8 %
Al^2O^3	26,7 »	K^2O	6,5 »

Al^2O^3 soluble dans H^2SO^4 à 30° Bé	24,4 %
SO^3 » » HCl	22,8 »

L'essai au tamis donna 13 (c'est-à-dire que 13 % du minerai broyé restaient sur le tamis de 0,5 mm.).
Pour une opération on employa 2200 kg. d'alunite grillée et 64 % d'acide sulfurique à 60° Bé.
Le liquide retiré de la cuve à dissolution renfermait (d = 35° Bé. à 80°).

H^2SO^4 libre	17,0 grammes par litre
Alun	281,5 » »
Sulfate d'alumine à 15 % Al^2O^3	490,0 » »

Son volume, dans les cristallisoirs, était de 3 808 litres, on en déduit qu'il contenait :

1 072 kilogrammes d'alun
1 866 » de sulfate d'alumine à 15 % Al^2O^3

Après refroidissement on obtint :

1 305 kilogrammes d'alun brut
2 770 litres de solution de sulfate d'alumine à 32° Bé

L'alun brut renfermait :

H^2SO^4 libre	0,34 %
Alun	76,50 »
Sulfate d'alumine à 15 % Al^2O^3	10,00 »

Le sulfate d'alumine contenait :

H^2SO^4 libre	21,00 grammes par litre
Sulfate d'alumine	626,71 » »
Alun	27,75 » »

Les 1 305 kilogrammes d'alun brut renfermaient donc :

998,3 kilogrammes d'alun
131,0 » de sulfate d'alumine

Les 2 770 litres de solution contenaient :

1736,0 kilogrammes de sulfate d'alumine
76,9 » d'alun

Le résidu de la cuve à dissolution fut lavé deux fois ; voici les résultats obtenus :
1er lavage 2 383 litres à 10° Bé.

Alun	100 grammes par litre
Sulfate d'alumine	186 » »

Soit au total 238,2 kil. d'alun et 428,9 kil. de sulfate d'alumine.

2e lavage 1 000 litres à 6° Bé.

Alun	30 grammes par litre
Sulfate d'alumine	80 » »

Soit au total 30 kilogrammes d'alun et 80 kilogrammmes de sulfate d'alumine. On a donc obtenu, en traitant 2 200 kilogrammes d'alunite grillée :

Alun

998,3 kil. brut
76,9 kil. dans le sulfate d'alumine
238,3 kil. dans la première eau de lavage
30,0 kil. dans la seconde eau de lavage

1 343,5 kil. au total

Sulfate d'alumine à 15 % Al^2O^3

1 736 kil. dans les eaux-mères
131 kil. dans l'alun brut
429 kil. dans la première eau de lavage
80 kil. dans la seconde eau de lavage

2 376 kil. au total

D'après l'analyse, les 2 200 kilogrammes d'alunite grillée devaient donner :

Alun	1 443,2 kil.
Sulfate d'alumine	2 875,4 »

Le rendement en alun est donc de 93,1 %, la perte en alun de 6,9 %. Le rendement en sulfate d'alumine est de 82,6 %, la perte de 17.4 %.

Mais il faut corriger le rendement en alun de la quantité qui reste dans la solution de sulfate d'alumine et qui est perdue. Cette quantité est égale aux 5/100 du sulfate d'alumine. On trouve ainsi un rendement en alun de 84,8 %.

Pour rapporter ce résultat à l'alunite brute il faut tenir compte de la perte de 14 % au grillage, on trouve ainsi les rendements suivants :

En alun	72,9 %
En sulfate d'alumine	71,0 »

Ces rendements n'ont pu être atteints que depuis 1902.

Les pertes de fabrication en potasse et en alumine (indépendamment de la perte inévitable de 5 % en alun) proviennent du résidu de l'attaque à l'acide sulfurique ; nous en avons déjà étudié les causes, ce que nous en avons dit se confirme si l'on tient précisément compte de ce résidu.

Dans notre cas il pesait 1 227 kilogrammes et renfermait.

	Teneur totale	Soluble	Insoluble
SiO^2	77,1 %	—	76,1 %
Al^2O^2	6,1 »	1,9 %	3,2 »
SO^3	5,8 »	4,8 »	1,0 »
K^2O	0,8 »	0,7 »	0,1 »
H^2O	10,2 »	—	—

Les 1 227 kilogrammes renfermaient donc :

Al^2O^3	74,8 kil.	=	498,7 kil. sulfate d'alumine
K^2O	9,8 »	=	99,0 » alun

En ajoutant ces poids à ceux précédemment trouvés, on obtient 1343,5 + 99,0 = 1442,5 kil. d'alun et 2376,0 + 498,7 = 2874,7 kl. de sulfate d'alumine, soit presque exactement la quantité théorique.

La cause de ces pertes est donc absolument connue, mais les essais faits pour les supprimer ont dû être abandonnés, le coût des opérations à effectuer étant hors de proportion avec les résultats obtenus.

En voici un petit exemple. D'après l'analyse du résidu il renferme :

1,9 % Al^2O^3 soluble, soit 155,3 kil. de sulfate d'alumine.

0,7 % K^2O soluble, soit 85,9 kil. d'alun.

Par lavage complet du résidu et évaporation des eaux on devait pouvoir récupérer ce quantum. L'expérience fut tentée et l'on put se convaincre que le coût du combustible dépensé représentait environ le triple de la valeur des produits obtenus.

CHIMIE ANALYTIQUE APPLIQUÉE

Méthode pratique du dosage de l'ozone

Par **M. O. Brunck.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, **1903**, 894.)

Il y a déjà plusieurs années (1) que j'ai fait remarquer que les méthodes pratiques du dosage de l'ozone ne pouvaient être basées que sur le titrage au moyen de l'hyposulfite de l'iode mis en liberté dans une solution d'iodure de potassium. Tout récemment, Ladenburg (2) a étudié quelques autres méthodes de dosage, basées sur l'emploi du sulfite et de l'arsénite de sodium, et trouvé qu'elles fournissaient des résultats beaucoup moins exacts que la méthode à l'iodure de potassium.

Il est reconnu que l'ozone se comporte très différemment vis-à-vis de l'iodure de potassium suivant que celui-ci est en solution neutre ou en solution acide, c'est-à-dire suivant qu'il se trouve en présence d'iodure ou d'acide iodhydrique. Pour une même quantité d'ozone et des liqueurs N/5 la quantité d'iode mise en liberté est de 50 $^0/_0$ plus élevée dans le deuxième cas que dans le premier.

La littérature chimique ne contient aucune indication sur ce point; certains auteurs indiquent expressément que l'on doit faire agir l'ozone sur une solution neutre d'iodure, d'autres, au contraire, recommandent de l'aciduler préalablement pour éviter la formation d'iodate.

Dans la plupart des cas l'on semble n'attacher aucune importance à cette question.

Cependant, dans un récent travail, R. Luther et H. Inglis (3) relatent que Brodie (4) a constaté, il y a déjà longtemps, que l'ozone réagit très différemment sur l'iodure de potassium suivant les conditions de l'expérience. Le travail de Brodie est passé inaperçu et tombé dans l'oubli, car il n'est cité dans aucun des manuels usuels, et Englers, lui-même, n'en fait pas mention dans la monographie qu'il a publiée sur l'ozone.

Il est très difficile de déterminer dans quel cas (solution neutre ou solution acide), la réaction de l'ozone sur l'iodure s'effectue normalement. En effet, d'une part, il n'existait, jusqu'à ces derniers temps, aucune méthode de dosage exempte de toute incertitude et, d'autre part, il n'est pas possible de préparer un mélange gazeux renfermant une proportion connue d'ozone. En raison de cette difficulté j'avais admis que l'acide iodhydrique fournissait les résultats les plus exacts; il semblait, en effet, que la réaction était excessivement simple et que la seule cause d'erreur était l'oxydation directe de l'acide iodhydrique par l'oxygène de l'air. Or, l'expérience directe me démontra que cette oxydation était absolument négligeable dans les conditions de concentration où j'opérais. Au contraire, l'action de l'ozone sur les solutions neutres d'iodure semble devoir être beaucoup plus complexe en raison de la formation d'alcali libre qui peut entraîner des réactions secondaires et des pertes d'ozone.

Plus tard, Ladenburg et R. Quazy (5) ont décrit une méthode permettant de doser l'ozone par pesée directe. Un même ballon en verre, fermé par un robinet, est pesé, d'abord rempli d'oxygène pur, puis d'oxygène ozonisé; la différence des deux pesées faites dans les mêmes conditions de température et de pression permet de calculer le poids d'ozone que contient un volume connu du gaz considéré. Si simple que paraisse cette méthode, elle est difficile à appliquer dans la pratique courante, car elle exige beaucoup de précautions difficiles à observer dans la pratique courante. Malgré cet inconvénient, signalé par les auteurs eux-mêmes, la méthode est très précieuse car elle permet de contrôler toutes les autres et, en particulier, de résoudre la question de l'action de l'ozone sur l'iodure de potassium

Les nombreuses expériences faites dans cette direction par Ladenburg et Quasig ont abouti à un résultat tout à fait inattendu. Pour obtenir des résultats concordants avec ceux que fournit la méthode pondérale, il est nécessaire de faire réagir l'ozone sur une solution neutre d'iodure et de n'aciduler celle-ci qu'au moment du titrage.

J'ai vérifié mes expériences antérieures au moyen de la méthode pondérale et me suis convaincu que les conclusions de Ladenburg sont parfaitement exactes bien qu'elles soient contraires à toutes les prévisions.

Le principe de la méthode iodométrique de dosage de l'ozone étant connu, je me suis préoccupé de son application pratique. Dans ce but, j'ai fait construire un appareil spécial, analogue à celui qu'a proposé W. Hesse (6), pour le dosage de l'acide carbonique dans les gaz qui n'en renferment qu'une faible proportion. Il est entièrement construit en verre de façon à éviter le contact du gaz avec toute substance organique, caoutchouc, liège, etc. Toutes les opérations que comporte un dosage : mesure du volume gazeux, décomposition de l'ozone, titrage de l'iode, s'effectuent dans ce même appareil.

(1) *Ber. deutsch. Ges.*, **1900**, **33**, 1832.
(2) *Ber. deutsch. Ges.*, **1903**, 115.
(3) *Z. phys. Chemie*, **1903**, **43**, 203.
(4) *Phil. Transactions*, **1872**, **162**, 435.
(5) *Ber. deutsch. Ges.*, **1901**, **34**, 1184.
(6) Cl. Winkler. — *Lehrbuch der techn. Gasanalyse*, 3e éd. p. 119.

L'appareil se compose d'une fiole conique de 600 centimètres cubes de capacité, fermée au moyen d'un bouchon en verre soufflé et rodé à l'émeri. Ce bouchon porte un tube à entonnoir gradué, atteignant presque le fond de la fiole et portant un peu au-dessous de l'entonnoir un robinet en verre ; au-dessus de ce robinet débouche un tube servant à introduire le gaz et également muni d'un robinet ; ce tube est disposé de telle façon que le liquide s'écoulant de l'entonnoir n'y puisse pénétrer. Le col de la fiole porte un tube latéral soudé, et le bouchon soufflé est percé d'un trou de telle façon que lorsque ce trou est placé en face d'un tube C, l'appareil communique avec l'air extérieur ; des parties saillantes en verre soudées au bouchon sont destinées à faciliter la rotation de celui-ci dans son orifice. La capacité de la fiole est déterminée par pesée de l'eau qu'elle peut contenir ; cette capacité est gravée sur sa paroi extérieure. Toutes les parties rodées doivent former un joint parfait même à sec ; s'il n'en est pas ainsi, on les graissera en employant de l'acide sulfurique concentré à l'exclusion de tout corps gras.

On commence par relier l'appareil avec la source et le gaz ozonisé en évitant le contact de toute substance organique. On peut employer, à cet effet, soit un joint rodé en verre, soit le dispositif à fermeture hydraulique indiqué par Engler et Masse (¹), soit encore deux tubes en laiton mastiqués sur chacun des tubes à réunir que l'on visse l'un sur l'autre en rendant le joint étanche au moyen de papier d'amiante.

Si les deux tubes à réunir présentent le même diamètre extérieur, on les recouvre d'un bout de tube de verre de 2 centimètres de longueur environ, choisi du plus petit diamètre possible. Les extrémités des tubes à réunir sont amenées en contact et on lutte les joints du tube qui les recouvre au moyen de paraffine fondue. On obtient ainsi un très bon joint facile à défaire.

On fait passer le gaz à étudier dans l'appareil de façon à déplacer complètement l'air qu'il contient. Le gaz entre par le tube soudé au tube à entonnoir et sort par le tube latéral soudé au col de la fiole ; les robinets A et C sont ouverts tandis que B est fermé. Une fois l'air chassé, on ferme d'abord A, puis C, par une légère rotation du bouchon. Si le remplissage de l'appareil s'effectuait par aspiration, il faudrait procéder en sens inverse. L'entonnoir est rempli de solution N/5 d'iodure de potassium jusqu'à l'un des traits de jauge et l'on ouvre le robinet de l'entonnoir. Pour faire pénétrer le liquide dans l'appareil, il suffit de mettre celui-ci en communication avec l'air extérieur pendant quelques instants, ce qui se fait au moyen du robinet C. Pendant cette opération, il se dégage un volume de gaz précisément égal au volume de réactif employé, fait dont il faut tenir compte dans le calcul. L'absorption de l'ozone est presque instantanée, elle donne lieu à la formation de fumées blanches et même de vapeurs d'iode si la proportion d'ozone est élevée ; ces dernières sont rapidement absorbées par fréquente agitation. Dès qu'elles ont disparu, on enlève le bouchon, rince les tubes extérieurement et intérieurement et ajoute une quantité d'acide sulfurique N/10 égale à la quantité d'iodure mise en œuvre. L'iode mis en liberté est titré par l'hyposulfite de soude, centième normal, en présence d'amidon. L'emploi d'une solution d'hyposulfite plus concentrée n'est pas à recommander en raison de l'instabilité de telles solutions. Si les gaz à examiner renferment une proportion trop forte d'ozone, on ne titrera qu'une fraction connue de la liqueur d'iodure.

Il est d'usage d'exprimer la proportion d'ozone en grammes par mètre cube de gaz ; si l'on désirait l'exprimer en volumes °/₀, on prendrait une solution titrée telle qu'un centimètre cube corresponde à un centimètre cube d'ozone gazeux supposé à l'état normal. Avant tout calcul, on doit déterminer le volume gazeux sur lequel on a opéré, ce qui s'effectue en diminuant la contenance de l'appareil du volume de solution d'iodure employé.

Deux appareils du même genre, placés l'un à la suite de l'autre et remplis du même mélange gazeux, fournissent des résultats parfaitement concordants.

Il en est de même si l'on déplace lentement le gaz contenu dans un appareil par introduction d'eau et que l'on fasse barboter le gaz dans deux flacons laveurs de Drechsel contenant de l'iodure de potassium. On conclut de cette expérience que le temps pendant lequel il est en contact avec l'iodure est sans influence sur le terme final de la réaction, résultat qui concorde avec celui de K. Garzorolli-Turnlack (²). Il est indifférent pour le résultat final que l'on décompose lentement l'ozone en le faisant passer bulle à bulle dans la solution d'iodure ou que toute la masse gazeuse soit mise brusquement en contact avec le réactif.

En ce qui concerne l'action de l'ozone sur les solutions acidulées d'iodure, Ladenburg la représente par la réaction suivante :

$$4O^3 + 10HI + H^2O = 5I^2 + H^2O^2 + 5H^2O + 3O^2.$$

La formation d'eau oxygénée explique la réapparition de la couleur bleue dans la liqueur après titrage par l'hyposulfite.

J'ai étudié l'influence du temps de contact et de la concentration de l'acide iodhydrique sur la réaction. La durée de contact est sans influence et la concordance des résultats obtenus avec une solution acide donnée aussi bonne que celle de ceux que l'on obtient avec une solution neutre. Mais si l'on emploie des solutions d'acide iodhydrique de plus en plus concentrées, on trouve que les quantités d'iode mises en liberté croissent pour un même gaz ozonisé. Avec des solutions comprises entre N/10 et N/5 on obtient 3 atomes d'iode libre par molécule d'ozone ; avec une solution normale on obtient 3,7 atomes et avec une solution double normale 4,2 atomes.

La réapparition de la couleur bleue dans la liqueur après titrage par l'hyposulfite, qui apparaît toujours lorsque l'ozone a été lentement dirigé à travers une solution d'iodure neutre, n'a jamais été observée dans ces expériences. L'équation proposée par Ladenburg est mise en défaut par ce fait. L'au-

(1) *Ann. d. Chem. und Phys.*, **94**, 225.
(2) *Sitzungsber. d. K. K. Akad. d. Wissens. Wien.*, CX, II, 6 juillet 1901.

teur a cherché à expliquer l'origine de l'excès d'iode mis en liberté, dans ce cas, en admettant que l'ozone exerce une action catalytique sur la réaction entre l'oxygène et l'acide iodhydrique. Cette explication n'est pas plausible car l'excès d'iode mis en liberté, dans une solution d'acide iodhydrique de concentration donnée, est proportionnel à la quantité d'ozone entré en réaction, ce qui est contraire à la définition de la catalyse.

Pour expliquer cette façon particulière de se comporter, on pourrait faire la supposition suivante. La molécule d'ozone se décompose au contact de certaines substances en un atome d'oxygène très actif et une molécule d'oxygène inactive. Mais cette dernière possède, au moment même de sa formation, une action oxydante plus considérable que l'oxygène ordinaire et elle est capable d'oxyder certains corps très oxydables, tels que l'acide iodhydrique, tandis qu'elle ne peut oxyder d'autres corps tels que l'iodure de potassium, le sulfate ferreux, l'acide arsénieux.

Au moment où les deux atomes ne forment pas une molécule complètement fermée, on se trouverait en présence d'un cas particulier de l'état naissant.

Cette supposition est confirmée par le fait suivant : lorsqu'une quantité déterminée d'oxygène ozonisé est mise rapidement en contact avec de l'acide iodhydrique, l'oxydation s'effectue instantanément et la séparation d'iode qui s'effectue ultérieurement est très minime et du même ordre que celle qui s'effectuerait au contact de l'oxygène pur.

La combustion fractionnée des gaz au moyen de l'amiante palladiée.

Par **M. O. Brunck**.

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1903, p. 695.)

Il y a quelque temps, K. Charitschkow a publié deux mémoires (*Journ. phys. chem. Ges.*, **34**, 461 et 710) sur la combustion fractionnée de l'hydrogène, l'oxyde de carbone, l'isopentane et du méthane, au moyen de l'amiante palladiée, d'après la méthode de Cl. Winkler. La détermination de l'hydrogène en présence du méthane par combustion fractionnée a seule une importance pratique. L'oxyde de carbone est, en effet, facilement absorbé par une solution de chlorure cuivreux et l'isopentane ne se rencontre que très rarement dans les gaz faisant l'objet d'analyses industrielles. C'est dans ce seul but qu'on a préconisé la méthode de Cl. Winkler et qu'on a indiqué la possibilité de son emploi pour d'autres gaz combustibles. Je ne m'occuperai donc, dans la suite, que de la partie du travail de Charitschkow qui a trait à la façon dont se comporte un mélange d'hydrogène et de méthane vis-à-vis de l'amiante palladiée.

En se basant sur ses expériences, le chimiste russe arrive à la conclusion que la méthode de Winkler ne peut servir à la détermination de l'hydrogène en présence du méthane. En raison de la chaleur de combustion de l'hydrogène et même si l'amiante n'était au début chauffée qu'à 90°, température nécessaire à l'oxydation de ce gaz, l'auteur admet que cette température s'élève assez pour qu'il y ait combustion d'une proportion importante de méthane. Bien que cette explication puisse paraître plausible à une personne non familiarisée avec cette méthode, elle me surprit fort. Elle est, en effet, en contradiction directe avec l'expérience que j'ai acquise depuis 10 ans dans ce genre d'analyses. Je me décidai donc à soumettre à une revue les essais de Charitschkow et ses conclusions.

En relisant le mémoire original, je vis que le chimiste russe avait basé ses conclusions sur deux expériences effectuées dans des conditions toutes différentes de celles indiquées par Winkler. Il emploie, en effet, l'oxygène au lieu d'air. Dans ces conditions, il est tout à fait impossible que le méthane ne brûle pas. Même en dirigeant lentement le mélange d'oxygène et des gaz combustibles sur l'amiante modérément chauffée, on la voit passer rapidement au rouge clair, de sorte qu'on atteint rapidement la température de 740° à laquelle a lieu la combustion du méthane pur. Le gaz obtenu renferme toujours une proportion importante d'acide carbonique. En l'absence d'hydrogène, on n'obtient aucune combustion en dirigeant un mélange d'oxygène et de méthane sur de l'amiante palladiée, modérément chauffée. Bien que ceci puisse suffire à expliquer les résultats étonnants de Charitschkow, j'ai effectué une nouvelle série d'essais qui sont consignés ci dessous.

L'hydrogène employé était produit par électrolyse d'une solution diluée de soude, le méthane à partir de l'iodure de méthyle par la méthode de Gladstone et Frib ; on le purifiait par lavage à l'acide sulfurique fumant et à la soude. Le peu d'oxygène, provenant de l'air qu'il renfermait, était éliminé au moyen du phosphore. Même en forte proportion, le méthane ne contrarie nullement l'absorption de l'oxygène par le phosphore. La proposition contraire, que l'on trouve énoncée par divers auteurs, se rapporte évidemment à du méthane souillé d'hydrocarbures supérieurs qui empêchent l'action du phosphore. Le méthane ainsi purifié est exempt d'hydrogène et ne renferme qu'un peu d'azote, ce qui est sans importance.

Les deux gaz furent mélangés en diverses proportions dans une burette de Hempel, de façon que le volume total ne dépassât pas 25 centimètres cubes en général ; on ajoutait ensuite l'oxygène nécessaire à la combustion, en complétant à environ 100 centimètres cubes le volume total avec de l'air.

Avant de faire une lecture, on attendait toujours cinq minutes. Le tube capillaire renfermant l'amiante palladiée était chauffé avec une toute petite flamme dont le sommet en était éloigné de 2 ou 3 centimètres. On dirigeait le courant gazeux assez lentement pour que seule la partie du filament d'amiante dirigée du côté de l'arrivée du gaz devînt faiblement rouge. Quand la proportion d'hydrogène est faible, on n'observe souvent pas d'incandescence, bien que la combustion de ce gaz soit totale. C'est aussi le cas si l'on emploie un tube capillaire ayant déjà plusieurs fois servi. On répétait le passage du gaz jusqu'à ce qu'on ne pût plus constater de diminution de volume ; mais en général après un passage, tout

l'hydrogène était brûlé. Aussi, pour les opérations subséquentes, faut-il accélérer la vitesse du courant gazeux. Après avoir déterminé la contraction du volume gazeux, on déterminait toujours la proportion éventuelle d'acide carbonique provenant de la combustion du méthane, par absorption dans une burette à potasse caustique.

Voici une série de résultats obtenus qui, d'après l'avis de Charitschkow, constitue un cas défavorable, c'est-à-dire que la quantité d'hydrogène est supérieure à la quantité de méthane. Les proportions sont indiquées en centimètres cubes.

Numéros	Employé				O^2 nécessaire à la combustion de H^2	Trouvé	
	H^2	CH^4	Air	soit O^2		H^2	CO^2
1.	8,5	15,6	73,0	15,3	4,25	8,4	—
2.	11,1	10,7	66,3	13,9	5,55	11,0	—
3.	14,5	11,3	70,0	14,7	7,25	14,4	—
4.	16,1	9,6	71,8	15,1	8,05	15,8	—
5.	17,8	6,2	72,8	15,3	8,9	17,6	—
6.	18,4	5,1	75,2	15,8	9,2	18,2	—
7.	19,5	5,5	71,5	15,1	9,75	19,5	0,2
8.	19,6	6,8	71,4	15,0	9,8	19,4	—
9.	8,2	23,1	68,1	14,3	4,1	8,2	—
10.	9,5	22,7	65,1	13,8	4,75	9,6	0,7
11.	10,6	21,1	65,9	13,9	5,3	10,5	—
12.	16,0	18,0	58,3	12,2	8,0	15,8	—
13.	20,4	12,0	65,5	13,8	10,2	19,8	—
14.	24,4	5,1	68,6	14,4	12,2	24,1	0,1

Dans les essais 1-6, le volume total des deux gaz était inférieur à 25 centimètres cubes. La combustion de l'hydrogène était toujours complète après un seul passage sur l'amiante palladiée ; on ne trouva pas d'acide carbonique dans le résidu gazeux. Dans les essais 7-14, on a employé un volume total des deux gaz égal ou supérieur à 25 centimètres cubes. Dans ce cas aussi, la combustion de l'hydrogène est généralement normale. Mais si l'amiante a déjà servi plusieurs fois, la combustion devient si lente que l'on obtient un volume constant seulement après plusieurs passages. On trouve ainsi souvent une quantité un peu trop faible d'hydrogène. Il faut donc que de petites quantités d'hydrogène aient échappé à la combustion. Si l'on chauffait un peu plus le tube capillaire, l'oxydation de l'hydrogène était totale dans un seul passage, mais le résidu gazeux renfermait souvent un peu d'acide carbonique.

Ces expériences permettent de formuler les règles suivantes pour employer la méthode qui nous occupe.

1. Il ne faut pas employer un volume de gaz combustibles supérieur à 25 centimètres cubes.
2. L'oxygène nécessaire à la combustion doit être ajouté sous forme d'air. On ne doit ajouter de l'oxygène que si le gaz combustible est déjà fortement dilué par de l'azote.
3. L'amiante palladiée ne doit être que très faiblement chauffée avec une petite flamme.
4. Le courant gazeux doit être suffisamment lent pour que seule la partie extrême de l'amiante rougisse faiblement.

Dans ces conditions, la combustion de l'hydrogène est totale, celle du méthane nulle, même si la proportion du premier de ces gaz surpasse de beaucoup celle de l'autre. Il est cependant bon de traiter le résidu gazeux par la potasse pour se convaincre de l'absence d'acide carbonique. On peut ensuite comburer avec de l'oxygène pur le méthane dans un tube de Drehschmidt.

Si l'on compare maintenant les précautions que nous indiquons avec celles données par Cl. Winkler, on voit qu'elles sont identiques. Cette méthode est aussi exacte que toute autre pour l'analyse des gaz combustibles, mais elle est plus simple comme manipulations et comme appareils.

Voici encore deux déterminations pratiques faites par cette méthode :

1. Détermination de H^2 dans le gaz d'éclairage :

Employé	100	centimètres cubes
Résidu gazeux non absorbable	83,0	»
Employé de ce résidu pour le dosage de l'hydrogène	22,8 — 24,7	centimètres cubes
Hydrogène trouvé	13,94 — 15,14	»
Correspondant en vol. d'hydrogène 0/0 . .	50,7 — 50,9	»

2. Détermination de l'hydrogène dans le méthane produit par électrolyse d'une solution basique d'acétate de soude.

Employé	100	centimètres cubes
Résidu gazeux non absorbable	95,7	»
Employé de ce résidu pour le dosage de l'hydrogène	19,2 — 20,4	centimètres cubes
Hydrogène trouvé.	2,20 — 2,34	»
Correspondant en vol. d'hydrogène 0/0 . .	11,0 — 11,0	»

Dans les deux cas, la concordance des mesures est très satisfaisante.

Les expériences de Charitschkow prouvent donc seulement que la méthode de Cl. Winkler ne doit être employée qu'en prenant les précautions indiquées par cet auteur. Mais on doit s'élever contre le procédé qui consiste à discréditer une méthode analytique en se basant sur aussi peu d'essais effectués dans de mauvaises conditions.

Le paranitrophénol comme indicateur.

Par MM. **A. Goldberg** et **K. Naumann**.

(*Zeitschrift fur angewandte Chemie*, p. 644, 1903.)

I. — Sensibilité a l'acide carbonique

II. — Réactions avec les acides sulfureux et acétique

III. — Réactions analogues de l'acide nitrosalicylique (1,2,5) fusible a 226-228°

I. Spiegel (*B. d. Chem. Ges.* **33**, II, 2640) a signalé récemment que le paranitrophénol pouvait être employé comme succédané du méthylorange, et a affirmé que, contrairement à certaines données, ce nouvel indicateur n'était pas sensible à l'acide carbonique. Il employait pour ses essais une solution alcoolique à 2-5 °/₀ de paranitrophénol purifié par cristallisation dans l'eau, mais il n'indique pas la quantité d'indicateur qu'il employait pour chaque titrage.

D'après un grand nombre d'expériences faites par nous et par d'autres observateurs on peut conclure en fait qu'on obtient des résultats utilisables en titrant directement le carbonate de soude au moyen du paranitrophénol. Mais — contrairement à ce qui a lieu généralement — il faut employer une proportion relativement forte d'indicateur. Ces essais ont aussi indubitablement montré qu'en employant une faible quantité d'indicateur, suffisante cependant pour produire une coloration jaune nette, on observe toujours une dépense en acide inférieure à celle qu'on constate en employant le méthylorange.

Le paranitrophénol n'est donc pas absolument insensible à l'acide carbonique, mais on peut réduire suffisamment cette sensibilité en employant l'indicateur en excès.

Nous avons employé, pour les expériences que nous décrivons ci-dessous, soit une solution alcoolique de paranitrophénol pur, soit une solution aqueuse de paranitrophénate de sodium, toutes deux à la concentration de 1 °°/₀₀.

Les résultats obtenus dans les deux cas ont été, en général, identiques.

A. Déterminations comparatives avec le méthylorange et le paranitrophénol comme indicateur.

1° Emploi de 0,2 cc. de paranitrophénate de soude à 1 °°/₀₀.

8,300 gr. de carbonate de soude deshydraté ont été dissous dans un litre d'eau. 25 centimètres cubes de cette solution équivalaient à 7,80 cc. H^2SO^4 N/2 en employant le méthylorange comme indicateur (soit 0,2067 gr. Na^2CO^3) avec le paranitrophénate ; lorsqu'on avait ajouté 5,5 à 6 cc. H^2SO^4 N/2, la coloration jaune intense commençait à s'affaiblir puis s'éclaircissait de plus en plus. Pour 7,5-7,6 cc. d'acide le liquide paraissait absolument incolore. Le virage est dans ce cas très peu net. (Différence avec le méthylorange 4 °/₀.)

2° Emploi de 1 à 4 centimètres cubes de paranitrophénate.

25 centimètres cubes d'une solution de Na^2CO^3 nécessitaient 7,95 cc. H^2SO^4 N/2 avec le méthylorange comme indicateur. En employant la quantité indiquée ci-dessus de paranitrophénate, le passage du jaune au jaune-clair se faisait progressivement, et le virage du jaune-clair à l'incolore était très net pour 7,90-7,95 cc. d'acide. Il nous a semblé que la quantité nécessaire pour obtenir le meilleur virage variait entre 2 et 3 centimètres cubes de paranitrophénate.

Un essai spécial montra que la solution de paranitrophénate était décolorée par une ou deux gouttes d'acide sulfurique double décime normal.

Les titrages effectués avec une quantité un peu forte de paranitrophénate de soude comme indicateur donnent donc des résultats sensiblement identiques à ceux qu'on obtient avec le méthylorange.

B. Détermination du titre de l'acide sulfurique avec le carbonate de sodium pur (H^2SO^4 trouvé gravimétriquement = 4,702 gr. par litre).

En employant le méthylorange comme indicateur, on trouva 4,708 et 4,705 gr. par litre.

En employant 2 centimètres cubes de paranitrophénate et 0,0852, 0,0917, et 0,1317 gr. Na^2CO^3, on trouva 4,703, 4,709, 4,715 gr. H^2SO^4 par litre.

Avec 2 à 3 gouttes de paranitrophénate on obtint les résultats suivants :

Na^2CO^3 employé	Titre trouvé
0,2051 grammes	5,01 grammes par litre
0,1099 »	5,06 »
0,1553 »	4,99 »
0,1020 »	5,02 »

Les déterminations faites avec une proportion un peu forte du nouvel indicateur concordent donc sensiblement avec les chiffres qu'on obtient avec le méthylorange, tandis que si l'on en emploie une faible quantité on constate des divergences notables.

C. Expériences sur l'emploi de solutions de carbonate à diverses concentrations avec addition de diverses quantités d'indicateur.

α = 25 centimètres cubes Na^2CO^3	. . . .	1 N
β = 50 » »	. . . .	5/10 N
γ = 125 » »	. . . .	2/10 N
δ = 250 » »	. . . .	1/10 N

Quantités de paranitrophénate au 1/100	c. c. H^2SO^4 Norm. pour la décoloration			
	α	β	γ	δ
0,1 centimètres cubes	24,3	23,3	20,0	19,7
0,5 »	24,7	24,6	24,0	23,8
1,0 »	24,8	24,8	24,8	23,9
2,5 »	24,9	24,9	24,8	24,6
5,0 »	25,0	24,95	24,95	24,8

	α	γ
0,1 »	24,2	20,2
0,5 »	24,7	24,0
1,0 »	24,8	24,8
2,5 »	24,9	24,8
5,0 »	25,0	24,95

Dans ce cas aussi, pour obtenir des titrages exactes, il faut employer une proportion relativement forte d'indicateur. On constate, en outre, une influence notable de la concentration de la solution de carbonate sur le virage.

Les expériences décrites sous les lettres A à C peuvent être expliquées comme il suit :

Quand on emploie peu de paranitrophénate, la fraction ionisée de ce composé est faible, de sorte qu'il suffit d'ajouter seulement les 2/3 ou les 3/4 de la quantité d'acide nécessaire pour atteindre la neutralisation et faire décroître ainsi la dissociation assez pour que la solution paraisse incolore. Mais si l'on emploie une plus forte proportion de paranitrophénate, l'acide carbonique n'est plus suffisant pour réduire totalement la dissociation de l'indicateur, il faut, pour atteindre cette limite, la présence d'acide sulfurique libre.

La comparaison ci-dessous permet d'établir un parallèle entre le paranitrophénate et les autres indicateurs au point de vue de leur sensibilité à l'acide carbonique. Les solutions de ces composés ont été préparées en suivant les indications de Glaser (*Indikatoren fur Acidimetrie und Alkalimetrie, Wiesbaden*, 1901). On n'a employé que quelques gouttes de ces solutions, de façon seulement à produire une coloration nette. Ses titrages ont été effectués à la température ordinaire.

25 centimètres cubes de carbonate de soude normal, non dilué avant le titrage ont nécessité :

Indicateur	H^2SO^4 Norm.	Indicateur	H^2SO^4 Norm.
Méthylorange	25,0 cent. cubes	Alizarine.	16,0 cent. cubes
Azolithmine.	16,3 »	Lacmoide	24,8 »
Tournesol	16,7 »	Hematoxyline	21,6 »
Curcuma.	18,8 »	Cochenille	24,6 »
Acide rosolique	17,0 »	Rouge congo	24,5 »
Galléine	16,7 »		

Virage peu net

Phénolphtaléine	12,55
Paranitrophénol	Cf. Valeurs sous lettre C, concentration α

II. N'ayant pas trouvé dans la littérature scientifique d'indications sur la façon dont se comporte le paranitrophénol dans le titrage des acides faibles nous allons exposer nos résultats expérimentaux.

Quand on titre l'acide sulfureux à la soude normale en employant le paranitrophénol comme indicateur, il se produit une coloration jaune dès que le sel $NaHSO^3$ est formé. Mais le virage laisse beaucoup à désirer au point de vue de la netteté. Le mieux est de n'ajouter que quelques gouttes de l'indicateur et d'arrêter au virage au jaune-clair.

Détermination iodométrique	Titrage au paranitrophénol
0,4198 grammes SO^2	0,4128 grammes SO^2
0,03207 »	0,0318 et 0,0323 »
0,1419 »	0,1475 et 0,1502 »

En solution de pyrosulfite de soude $K^2S^2O^5$, le paranitrophénol se colore en jaune dès qu'on ajoute quelques gouttes de soude 1/2 N.

10 centimètres cubes d'une solution diluée d'acide acétique équivalaient à 17,9 cc. de soude 1/2 N quand on employait la phénolphtaléine comme indicateur. En employant le paranitrophénol en faible quantité, il se produisait une coloration jaune-clair pour 17,0 cc. de soude, on atteignait la couleur jaune intense avec 17,5 à 17,7 cc. de soude.

Inversement on effectua avec de l'acide acétique dilué le titrage de soude 1/2 normale. En employant la phénolphtaléine on consommait pour 20 centimètres cubes de soude, 11,15 cc. d'acide acétique. En employant 2 centimètres cubes de paranitrophénol, la couleur jaune intense du liquide passait de plus en plus au jaune-clair, mais sans disparaître complètement, même pour 30 centimètres cubes d'acide.

En n'employant que quelques gouttes de paranitrophénol, le virage du jaune intense au jaune clair se produisait pour 11,3 à 11,5 cc. d'acide acétique. La décoloration totale était progressive, sans qu'on put en fixer nettement le point.

Le virage au jaune-clair ne donne donc dans ce cas, comme dans le précédent, que des résultats approximativement identiques à ceux qu'on obtient avec la phénolphtaléine.

L'apparition de cette coloration jaune-clair doit indiquer le passage d'un état de dissociation presque complet de l'indicateur à un état d'équilibre où la fraction non dissociée est fortement prépondérante. Pour arriver à supprimer toute dissociation, il faut, si l'on emploie une quantité un peu forte d'indicateur, ajouter un grand excès d'acide acétique. Ce fait coïncide bien avec la faible dissociation de ce dernier composé.

L'acide formique donne à peu près les mêmes résultats avec la phénolphtaléine, le paranitrophénol, l'acide rosolique et le tournesol.

III. On peut aussi, dans certaines conditions, employer l'acide nitrosalicylique $C^6H^3COOH.\ OH.\ AzO^2$ (1,2,5) comme indicateur. Sa solution sodique est beaucoup plus colorée que celle du paranitrophénol. Il permet, en quantité bien moindre que ce dernier, de constater la réaction alcaline en l'absence d'acide carbonique. Mais la solution diluée d'acide nitrosalicylique libre est jaune elle-même ; ce n'est qu'en présence d'un grand excès d'un acide minéral qu'elle devient incolore. On peut cependant, en l'absence d'acide carbonique, s'en servir comme indicateur, soit en en employant très peu, soit en s'arrêtant au virage au jaune clair.

Les essais qui suivent peuvent présenter un certain intérêt pour la théorie des indicateurs. Ils ont été effectués soit avec une solution alcoolique *a* d'acide nitrosalicylique au 1000e, soit avec une solution *b* également au 1000e de nitrosalicylate monosodique. Cette solution *b* est colorée en jaune intense.

Voici les résultats obtenus :

	Indicateur	Solution acide	Solution alcaline
Virage au jaune clair	0,2 cc. solution *a*	10,0 cc. HCl Norm.	10,0 cc. NaOH Norm.
	id.	id.	id.
	0,2 cc. solution *b*	id.	id.
	id.	10,0 cc. H^2SO^4 Norm.	id.
Virage total	0,5 cc. solution *a*	10,3 »	d.
	0,2 »	10,2 »	id.
	0,1 »	10,2 »	id.
	0,05 »	10,05-10,1 cc. HCl Norm.	id.

L'excès d'acide employé dans le second cas est du, comme nous l'avons dit, à la teinte propre de la solution d'acide nitrosalicylique libre.

En titrant le carbonate de soude on a obtenu les résultats suivants pour 25 centimètres cubes. Na^2CO^3 Norm. On titrait jusqu'à obtention d'un liquide incolore.

Indicateur	HCl Norm.	Indicateur	HCl Norm.
0,1 cent. cubes *a*	13,3 cent. cubes	0,1 cent. cubes *b*	13,8 cent. cubes
0,5 »	24,75—24,70 »	0,5 »	24,75 »
1 »	25,0 »	1,0 »	25,0 »

En employant plus de 1 centimètre cube d'indicateur pour 25 centimètres cubes de carbonate, la solution était encore nettement jaune après addition de 25 centimètres cubes d'acide chlorhydrique ; en employant 2,5 cc. d'indicateur le liquide était encore jaune après addition de 27 centimètres cubes d'acide, en employant 5,0 cc. pour 28,5 cc. d'acide.

Nous ne tenterons pas actuellement d'expliquer à fond ces phénomènes. Mais, comme le montrent ces derniers essais, on ne peut pas dire que cet indicateur soit insensible à l'acide carbonique puisque, lorsqu'on l'emploie en faible proportion, on dépense trop peu d'acide.

Disons enfin, pour terminer, que pour le titrage des carbonates, le méthylorange est supérieur au paranitrophénol, le virage du jaune au rose étant plus sensible que la disparition d'une teinte jaune clair.

Sur l'emploi de la solution d'oléate de potassium pour la détermination de la dureté des eaux

Par **M. L. W. Winkler.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, **1903**, p. 200.)

Dans le N° 34 (1902) de la *Zeitschrift für angewandte Chemie*, M. Grittner a publié un mémoire où il déclare que la méthode que j'ai préconisée pour déterminer la chaux et la magnésie dans les eaux naturelles, au moyen d'une solution d'oléate de potassium (*Zeits.f.ang.Ch.*, **1901**, 82), est inutilisable et qu'elle donne des résultats absolument inexacts lorsque les eaux renferment de la magnésie. J'accorde à M. Grittner que ce procédé n'est pas applicable quand on recherche beaucoup de précision ; il en est de même pour les eaux dont la dureté en magnésie est supérieure à la dureté en chaux. Mais nous allons montrer que notre procédé peut donner des valeurs utilisables, même avec les eaux riches en magnésie, si l'on opère à de plus grandes dilutions : les eaux riches en magnésie doivent être diluées jusqu'à ce que leur degré total de dureté n'excède pas 5° (degré allemand).

M. Grittner estime que l'écume qui se produit lors du titrage de la chaux n'est jamais aussi caractéristique que celle qui se forme quand on titre la magnésie. Je n'ai pu observer que le contraire, à moins que le degré en magnésie ne fût supérieur au degré en chaux. Pour obvier à cet inconvénient, nous avons amélioré le réactif n° 1 en l'additionnant d'ammoniaque. La formule que nous recommandons actuellement devient donc :

Dissoudre 6 grammes d'hydrate de chaux pur et 100 grammes de sel de Seignette cristallisé dans environ 250 grammes d'eau ; ajouter 100 centimètres cubes d'ammoniaque à 10 % et diluer le tout à 500 centimètres cubes.

Pour étudier ce nouveau réactif et la méthode elle-même, nous avons entrepris de nouvelles déterminations de dureté. Pour obtenir des résultats le plus possible exempts d'erreurs, les mesures furent effectuées par des chimistes n'ayant pas encore employé la méthode. La solution 1 ne fut pas diluée, la solution 2 diluée au double, ainsi que la solution 3, la solution 4 au triple, les solutions 5 et 6 au quadruple. Les résultats obtenus furent les suivants :

TABLEAU I

Solution	Dureté de la solution			Dureté trouvée		
	Dureté en chaux %	Dureté en magnésie %	Dureté totale %	Dureté en chaux %	Dureté en magnésie %	Dureté totale %
1. . .	3,50	2,50	6,00	3,60 3,75 3,70	2,57 2,74 2,55	6,17 6,49 6,25
2. . .	8,00	4,00	12,00	8,00 8,10 7,84	4.80 5,40 5,00	12,80 13,50 12,84
3. . .	8,00	8,00	16,00	7,58 8,00 8,50	7,32 7,12 6,98	14,90 15,12 15,48
4. . .	15,00	6,00	21,00	15,15 15,30 15,06	6,99 7,02 7,77	22,29 22,17 22,83
5. . .	16,00	10,00	26,00	16,40 16,84 16,76	11,20 10,48 11,88	27,60 27,32 28,64
6. . .	20,00	11,00	31,00	21,20 20,60 20,32	11,80 13.60 13,40	33,00 34,20 32,72

On voit que le résultat dans ce cas, est approché. Evidemment, il aurait été meilleur après un peu d'exercice. M. Szahleuder, dont j'ai publié les résultats dans mon mémoire précédent, plus familiarisé avec la méthode, avait obtenu des chiffres plus précis. En outre, dans aucun des cas étudiés, le degré en magnésie n'était supérieur au degré en chaux.

Les essais suivants, effectués avec grand soin par M. Kopper, montrent l'exactitude que l'on peut obtenir, même lorsque la dureté en magnésie est élevée. La solution 1 n'a pas été diluée, la solution 2 a été diluée quatre fois, la solution 3 six fois, la solution 4 douze fois, la solution 5 dix fois, la solution 6 cinq fois. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau II ci-dessous.

TABLEAU II

Solution	Dureté de la solution			Dureté trouvée		
	Dureté en chaux %	Dureté en magnésie %	Dureté totale %	Dureté en chaux %	Dureté en magnésie %	Dureté totale %
1 . . .	4,00	3,00	7,00	4,09 4,07 4,10	2,83 2,92 2,90	6,92 6,99 7,00
2 . . .	20,00	10,00	30,00	19,52 19,80 19,76	10,68 10,60 10,24	30,20 30,40 30,00
3 . . .	28,00	28,00	56,00	27,36 27,84 27,54	25,50 25,62 26,16	52,86 53,46 53,70
4 . . .	28,00	28,00	56,00	28,92 28,56 28,68	28,20 30,48 27,96	57,12 59,04 56,04
5 . . .	50,00	34,00	84,00	49,80 49,00 49,30	34,00 33,70 35,20	83,80 82,70 84,50
6 . . .	5,00	22,00	27.00	6,65 6,85 6,85	20,75 21,25 21,15	27,40 28,10 28.00

Les eaux artificielles étudiées ne renfermaient pas d'acide carbonique. On étudia donc l'influence de l'acide carbonique sur les résultats obtenus par notre méthode. Pour cela, on étudia l'eau des conduites de Budapesth avant et après saturation par l'acide carbonique. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau III ci-dessous.

TABLEAU III

	Sans acide carbonique			Avec acide carbonique		
Dureté en chaux	7,44	7,48	7,50	7,66	7,60	7,63
» en magnésie	2,80	2,81	2,86	2,91	2,99	2,99
» totale	10,24	10,29	10,36	10,57	10,59	10,62

Comme on le voit, la présence de l'acide carbonique, même en grande quantité, est peu influente ; il est donc inutile de l'éliminer préliminairement.

Je conclus donc que la méthode modifiée fournit, après quelque exercice, des résultats utilisables. Plus l'eau est dure et riche en magnésie, plus l'erreur est forte ; moins elle est dure, plus les chiffres sont exacts. L'erreur n'atteint pas un degré pour les eaux douces, deux degrés pour les eaux dures, quelques degrés pour les eaux très dures.

Pour sa simplicité on peut recommander cette méthode pour l'analyse des eaux potables, car, au point de vue hygiénique, une erreur de 1° ou 2° est sans importance. Si l'eau est très dure, une erreur de quelques degrés est aussi peu importante puisque l'eau cesse d'être potable. Le cas défavorable où l'eau est plus dure en magnésie qu'en chaux et est, en même temps très dure, est une rareté. M. Grittner est évidemment aussi de cet avis puisqu'il dit que « ces cas se présentent, quoique peu fréquemment ».

Pour se rendre compte de la teneur en magnésie, on fait une analyse qualitative. Après un essai préliminaire sur la dureté totale, on fait un second essai sur la chaux avec l'eau ramenée par dilution à 5°.

M. Grittner voulait appliquer la méthode aux eaux destinées à l'alimentation des chaudières et calculer d'après elle les quantités de carbonate de soude et de chaux à ajouter pour les adoucir. Il reconnut, comme nous l'avons dit, qu'elle ne pouvait remplir ce but. N'ayant pas de donnée sur cette question, je ne sais quelle est la précision requise.

Sur la détermination du carbone dans la pyrite.

Par MM. **F. P. Treadwell** et **A. A. Koch**.

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1903, p. 173.)

En septembre 1902, un russe, fabricant d'acide sulfurique, nous demanda s'il n'existait pas, outre la méthode connue par combustion dans un tube, un procédé pour déterminer le carbone et les matières organiques dans la pyrite.

Les pyrites de cette usine provenaient de mines de charbon (coalbrasses), de là l'intérêt de la détermination du carbone pour expliquer certaines anomalies de fabrication.

Pour répondre à la question qui nous était posée, il fallait opérer sur la matière elle-même, qui nous fut fournie par M. Pattinson, à Newcastle, sur la Tyne, grâce à l'obligeant intermédiaire de M. le prof. Lunge.

La substance que nous envoya M. Pattinson était un mélange intime de pyrite et de charbon. L'analyse qualitative indiqua la présence des corps suivants : fer, soufre, acide sulfurique, carbone, eau, silice, calcium, magnésium, sodium, chlore, très peu de cuivre et traces d'acide carbonique.

L'analyse qualitative fut effectuée de la façon suivante :

1° Soufre total. Dosé par la méthode de Lunge ;

2° Acide sulfurique. On fait bouillir, dans un courant d'acide carbonique un échantillon de substance avec de l'acide chlorhydrique (1 : 3), on filtre après refroidissement, et dans le filtratum on dose l'acide sulfurique par la méthode usuelle. La différence entre le soufre total et le soufre ainsi trouvé donne le soufre de sulfure.

3° Silice, cuivre, fer, calcium et magnésium. Dosés par les méthodes usuelles ;

4° Chlorure de sodium : On traite une quantité assez forte de substance par l'eau régale, on élimine par le procédé usuel le fer, le cuivre, le calcium et le magnésium, et on pèse le chlorure de sodium après avoir chassé les sels ammoniacaux.

5° Humidité. On chauffe à 110° la substance dans un courant d'acide carbonique, et on retient l'eau dans des tubes à chlorure de calcium.

Une fois toute l'eau chassée, on laisse refroidir dans un courant de gaz carbonique, on chasse ensuite le gaz carbonique par un courant d'air et on pèse les tubes ;

6° Azote. Dosé par la méthode de Kjeldahl ;

7° Carbone et hydrogène. Dosés comme dans l'analyse élémentaire par le procédé suivant.

Dans le tube à combustion on place : une nacelle en porcelaine renfermant la pyrite, de l'oxyde de cuivre en gros grains sur une longueur de 30 centimètres, puis du peroxyde de plomb bien desséché sur une longueur de 25 centimètres. Le peroxyde est beaucoup plus apte que le chromate de plomb à retenir une forte quantité d'acide sulfureux. En mélangeant la pyrite à de la magnésie, comme le conseille Pattinson, il se dégage beaucoup moins de gaz sulfureux de sorte qu'on est sûr de tout le retenir avec le peroxyde de plomb. Néanmoins nous préférons opérer sans magnésie, pour employer un réactif de moins.

8° Oxyde ferreux. On déduit du fer total le fer à l'état de pyrite (calculé d'après le soufre à l'état de sulfure). Le fer ferrique n'existait pas en proportion dosable. En faisant bouillir, dans un courant de gaz carbonique, un échantillon de pyrite avec de l'acide chlorhydrique, le liquide obtenu ne donnait qu'une très faible coloration par addition de sulfocyanure de potassium, mais il se formait un précipité abondant de bleu de Turnbull quand on ajoutait du ferricyanure de potassium.

Les résultats analytiques ont été les suivants :

	I	II	Moyenne	
S	34,37	34,57	34,47	
SO^3	0,25	0,22	0,24	
Fe	30,14	30,08	30,11	
FeO	1 72	1,72	1,72	
CaO	1,15	1,25	1,20	
MgO	0,35	0,34	0,34	
Cu	0,01	0,01	0,01	
SiO^2	1,35	1,31	1,33	
C	26,29	26,23	26,26	} = 29,49 % de charbon à 89,01 %
H	1,65	1,71	1,68	
Az	0,49	0,49	0,49	
O	1,15*	0,99*	1,07*	
NaCl	0,56	0,56	0,56	
H^2O	0,52	0,52	0,52	
	100,00	100,00	100,00	

* Dosé par différence.

Après avoir ainsi déterminé exactement la composition de la substance, nous avons essayé d'autres méthodes pour la détermination du carbone. Nous avons d'abord essayé de peroxyder le carbone par l'acide chromique et l'acide sulfurique, et avons employé pour ce faire l'appareil de Corleis (*Stahl und Eisen*, 1894, p. 581).

Nous avons opéré exactement d'après les indications de Corléis. Nous dirigions seulement le gaz à la sortie de l'appareil, d'abord dans un tube de 10 centimètres de long rempli d'oxyde de cuivre porté au rouge, ensuite dans un tube de même longueur garni d'anhydride chromique, enfin dans trois petits tubes en U contenant de l'acide sulfurique concentré additionné d'une solution concentrée d'acide chromique. Le gaz passait ensuite à travers un tube où se trouvaient des perles de verre arrosées d'acide sulfurique, dans deux tubes à chlorure de calcium, puis dans deux tubes pesés renfermant de la chaux sodée. Deux essais effectués par cette méthode ont donné :

	Pyrite	CO^2	C
I	0,0585 gr.	0,0564 gr.	26,29 $^0/_0$
II	0,1071 »	0,1030 »	26,24 »
Moyenne			26,26 »

soit le même chiffre que celui obtenu par combustion.

Calcul du carbone d'après la perte a la calcination

Deux essais nous ont donné pour la perte à la calcination :

I	II	Moyenne
51,22	51,21	51,21

Ce chiffre est trop faible de la quantité d'oxygène qui se fixe sur l'oxyde ferreux pour le transformer en oxyde ferrique. Cette quantité d'oxygène est :

Pour 30,11 $^0/_0$ Fe	12,90 $^0/_0$ O^2
» 1,72 » Fe	0,19 » O^2
Total	13,09 $^0/_0$ O^2

La perte réelle à la calcination est donc de $51{,}21 + 13{,}09 = 64{,}30$ $^0/_0$.

Et ce chiffre doit être égal à la somme :

S.	34,47 $^0/_0$
SO^3	0,24 »
H^2O.	0,52 »
C.	29,49 »
Total	64,72 $^0/_0$

La différence de 0,42 $^0/_0$ entre ces deux nombres provient de ce qu'une faible proportion de soufre reste à l'état de sulfate de calcium dans le résidu, fait que nous avons pu nettement constater expérimentalement. En pratique on ne dose, en général, que le soufre, le fer total, et l'humidité. Il fallait donc pouvoir, à l'aide de ces seules données, déterminer le carbone.

Dans le cas qui nous occupe, nous avons trouvé :

Perte apparente à la calcination	51,21 $^0/_0$
Oxygène pour l'oxydation du fer	13,47 »
Perte réelle à la calcination	64,68 $^0/_0$

Cette perte réelle est égale au soufre total + l'humidité + le charbon. En soustrayant de cette somme le soufre + l'humidité, nous devons trouver le charbon :

Soufre.	34,56 $^0/_0$
Humidité.	0,52 »
Total.	35,08 $^0/_0$

Il reste pour le charbon : $64{,}68 - 35{,}08 = 29{,}60$ $^0/_0$.

La concordance est très satisfaisante.

En admettant que le charbon renferme 89 $^0/_0$ de carbone, on obtient $29{,}60 \times 0{,}89 = 26{,}34$ $^0/_0$ de carbone au lieu de 26,26 $^0/_0$.

Mais la teneur du charbon en carbone varie suivant sa provenance. Il en résulte que suivant cette provenance il faut trouver un facteur convenable pour réduire le charbon en carbone. Pour la houille de Bohème, il faut le prendre égal à 0,74, pour la houille de Westphalie à 0,88 pour le charbon anglais à 0,89.

En présence de grandes quantités de carbonates, il faudrait aussi déterminer l'acide carbonique, et en tenir compte pour le calcul du carbone.

Disons aussi que plus est forte la quantité de calcium, plus aussi est importante la proportion de soufre retenu dans le résidu calciné à l'état de sulfate. Ces conditions peuvent rendre le calcul sujet à caution ou même impossible. Mais, dans la plupart des cas, la proportion de chaux dans les pyrites est suffisamment faible pour que cette méthode soit applicable.

Cependant le procédé de Corléis s'appliquant très bien à la détermination du carbone dans les pyrites, on fera bien de l'utiliser. Pour obtenir la teneur en charbon, on se servira des facteurs que nous avons indiqués ci-dessus.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 14 mars. — Sur la solubilité du silicium dans le zinc et dans le plomb. Note de MM. Moissan et Siemens.

En résumé, le silicium se dissout dans le zinc à une température beaucoup plus basse que dans le plomb. La solubilité commence vers 550°, elle s'élève à 850° à une teneur de 1,62 %. Au-dessus de 850°, la solubilité croît très rapidement, mais on n'a pu au-dessus de cette température obtenir des déterminations concordantes et atteindre le point d'ébullition du zinc.

Dans le plomb, la solubilité du silicium commence à une température plus élevée, elle ne débute qu'à 1100° C. et à 1400° C. elle est seulement de 0,15 %. Enfin au point d'ébullition du plomb, elle atteint la teneur très faible de 0,79 %.

— Sur un nouveau mode de formation du carbure de calcium. Note de M. Moissan.

L'électrolyse du chlorure de calcium et d'un mélange de fluorure et de chlorure de calcium donne naissance à du carbure de calcium lorsqu'on emploie des électrodes en charbon, mais la production du carbure dans ces conditions est toujours très faible.

— Observations au sujet du mode de fructification des Cycadofélicinées. Note de M. Zeiller.

Les Cycadofélicinées ou Ptéridospermées de MM. Oliver et Scott, doivent être considérées comme un des termes principaux de l'évolution qui a dû conduire des Fougères aux Cycadinées. Ce sont de véritables Gymnospermes ; il en résulte que ces dernières ont tenu dans la flore houillière une place beaucoup plus considérable qu'on ne l'avait cru, puisqu'il faut leur rapporter une fraction importante, près de la moitié peut-être, des « Fougères » de cette époque et peut-être le terme classique d'ère des Cryptogames vasculaires qu'on appliquait à la période paléozoïque demandera-t-il à être revisé.

— Action comparée de la chaleur et des rayons N sur la phosphorescence. Note de M. Blondlot.

Contrairement à ce qui se produit avec les rayons N qui diminuent la quantité de lumière émise très obliquement, la chaleur produit une augmentation d'éclat dans toutes les directions comprises entre la normale et le plan tangent.

— Sur le caractère paludéen des plantes qui ont formé les combustibles fossiles de tout âge. Note de M. Grand'Eury.

Les types dominant par leur nombre et leur quantité dans la flore fossile ont vécu, adaptés au milieu aquatique, ainsi que des plantes de tourbage et la conséquence et la preuve en sont que les racines souterraines sont peu développées et arasées à des points de stratification représentant d'anciens fonds de marais. La végétation elle-même des lignites, quoique beaucoup moins exclusivement que celle des houilles, est en général palustre et lacustre.

— Note de M. Bertin *accompagnant la présentation d'un Atlas de la Marine italienne publié par* M. Corazzini.

— Sur une expérience faite par la Compagnie de Suez pour la suppression du paludisme par la destruction des moustiques. Note de M. le Prince d'Arenberg.

L'expérience en question a été faite à Ismaïlia, petite localité située au milieu du canal de Suez. Cette petite ville était réputée dans l'isthme de Suez pour sa salubrité et nulle part les cas de fièvre y étaient moins nombreux. Mais soudainement le paludisme y fit son apparition et il se développa avec beaucoup d'intensité. Pour faire disparaître cette maladie, on supprima les eaux stagnantes, on combla les mares, on creusa des rigoles pour l'évacuation des eaux et là où l'on ne peut pratiquer l'écoulement on répandit à leur surface une mince couche de pétrole. Grâce à ces précautions, la fièvre a diminué dans des proportions telles qu'on peut espérer que sa disparition sera définitive dans un avenir très prochain.

— M. Alexandre Agassiz fait hommage à l'Académie de deux Ouvrages accompagnés de planches ayant pour titres : « The coral reefs of the tropical Pacific » et « The coral reefs of the Maldives ».

— M. Volterra est nommé membre correspondant pour la section de géométrie en remplacement de M. Cremona.

— M. Brögger est nommé membre correspondant pour la section de minéralogie en remplacement de M. Carl von Zittel.

— M. Flahault est élu membre correspondant pour la section de botanique en remplacement de M. Millardet.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Un ouvrage de M. H. Lebesgue intitulé : « Leçons sur l'intégration et la recherche des fonctions primitives.

2° Quatre volumes des années 1900-1901 des *Annales du Bureau central météorologique.*

3° Une brochure de M. Alfred Angot : « Sur les expériences de tir contre la grêle. »

4° Un ouvrage de M. A. Ricco : « Sur la détermination de la pesanteur en Sicile et en Calabre ».

5° Le premier volume d'un ouvrage de MM. A. Ricco et S. Arcidiacono : « Sur l'éruption de l'Etna en 1892. »

6° Deux volumes ayant pour titre : « Revision des Cirrhipèdes appartenant à la collection du muséum », par M. A. Gruvel.

— Sur les ensembles parfaits et les fonctions uniformes. Note de M. Zoretti.

— Sur la mesure optique de la différence de deux épaisseurs. Note de MM. A. Pérot et Ch. Fabry.

— Nouvelles lois relatives à la propagation anomale de la lumière dans les instruments d'optique. Note de M. G. Sagnac.

Les oscillations de la vitesse de propagation des ondes affectent des formes très diverses suivant l'étendue et la forme de la source lumineuse, suivant l'étendue et la forme de l'ouverture utile de l'instrument.

— Sur la valeur de l'énergie mise en jeu dans une antenne réceptrice à différentes distances. Note de M. Tissot.

— Sur la disparition de la radioactivité induite par le radium sur les corps solides. Note de MM. Curie et Danne.

Si l'on admet, comme Rutherford, que l'émanation agit sur les parois solides de façon à créer une substance radioactive B qui disparaît spontanément suivant une loi exponentielle simple de coefficient b, que cette substance B donne naissance en disparaissant à une nouvelle substance C qui disparaît elle-même suivant une loi exponentielle de coefficient c, si l'on admet, en outre, que les deux substances B et C émettent des rayons de Becquerel, on trouve que le rayonnement total doit être de la forme

$$I = I_0(-K - 1)e^{-bt} + Ke^{-ct}$$

$$K = 4{,}2, \qquad b = 0{,}000538 = \frac{1}{1\,860}, \qquad c = 0{,}000413 = \frac{1}{2\,420}.$$

Le coefficient K dépend du rapport des pouvoirs émissifs des substances B et C en rayons de Becquerel.

— Sur le pouvoir rotatoire naturel de certains corps pour les rayons N. Note de M. H. Bagard.

Pour les solutions de sucre, ainsi que pour l'essence de térébenthine, la dispersion rotatoire est normale, c'est-à-dire que la rotation varie en sens inverse de la longueur d'onde. Avec les solutions aqueuses d'acide tartrique, qui produisent des rotations droites pour la lumière ordinaire, on obtient des rotations gauches pour les rayons N. Avec les rayons (N et N_1) récemment découverts par M. Blondlot, tout porte à croire, d'après les valeurs plus petites encore des longueurs d'onde, que le pouvoir rotatoire deviendra des milliers de fois plus grand que pour la lumière ordinaire.

— Le cercle de Bishop de 1902-1904. Note de M. Forel.

— Démonstrations simples de la règle des Phases. Note de M. Ponsot.

— Sur un appareil destiné à régulariser le fonctionnement des trompes à vide. Note de M. J. Meunier.

— Action de l'acide carbonique sur les solutions d'azotite de sodium. Note de MM. C. Marie et R. Marquis.

La théorie et l'expérience démontrent que dans une solution d'azotite de sodium contenant de l'acide carbonique, il doit y avoir et il y a de l'acide azoteux libre.

— Sur quelques dérivés de l'acide α-campholytique et de l'acide α-campholénique racémiques. Note de MM. G. Blanc et Desfontaines.

La base obtenue par réduction du nitrile α-campholytique paraît être l'α-aminocampholène impur, car le nitrile d'où elle dérive n'est pas un corps homogène. Il est nécessaire cependant, pour identifier les deux bases, de faire de nouvelles recherches.

— Méthode de préparation des aldéhydes et de dégradation méthodique des acides. Note de M. E. Blaise.

Un acide gras est transformé en acide α-bromé lequel traité par la potasse donne l'α-oxyacide. En soumettant l'oxyacide à l'action de la chaleur, il se produit d'abord de l'eau avec formation d'un lactide. Celui-ci distillé se décompose avec dégagement d'oxyde de carbone et d'un peu d'acide carbonique. Le produit distillé renferme, en majeure partie, l'aldéhyde possédant un atome de carbone de moins que l'acide d'où l'on est parti. Une seule rectification suffit pour obtenir l'aldéhyde à l'état de pureté. Cette méthode d'obtention des aldéhydes est générale.

— Sur une méthode générale de préparation des aldéhydes. Note de M. Bodroux.

L'action de l'orthoformiate d'éthyle sur les combinaisons organomagnésiennes donne naissance à des aldéhydes. Toutefois, comme le rendement diminue à mesure qu'augmente la condensation en carbone, on l'améliore en opérant à une température plus élevée. Mais alors il faut avoir recours à des hydrocarbures benzéniques comme agents de dissolution des composés organomagnésiens.

— Méthode de dosage des matières protéiques végétales. Note de M. Beulaygue.

Cette méthode consiste tout simplement à doser d'abord l'azote total, puis l'azote protéique total, c'est-à-dire l'azote provenant des albumines coagulables par la chaleur et l'acide acétique. Ensuite, on dose l'azote protéique insoluble dans l'eau. La différence entre le résultat obtenu entre ce dernier dosage et le précédent (azote protéique total) donne l'azote soluble dans l'eau. Les matières protéiques non digestibles sont évaluées après digestion pepsique; les nucléines sont évaluées après lavage à l'éther et à l'alcool du résidu laissé après action de la pepsine, les corps tels que les lécithines ou autres sont dosés par la différence obtenue entre le dosage de l'azote non digestible total et l'azote nucléique. Enfin l'azote non protéique s'obtient en soustrayant de l'azote total, l'azote protéique total.

— Sur deux nouvelles formes larvaires de *Thrombidium* (Acar.) parasites de l'homme. Note de MM. Heim et Oudemans.

— Sur quelques expériences effectuées au Laboratoire des Catacombes du Muséum d'histoire naturelle. Note de M. Viré.

— Sur un Cérianthaire nouveau. Note de M. Louis Roule.

— Sur le mécanisme secrétoire producteur des perles. Note de M. Raphaël Dubois.

La perle et la nacre sont produites par le même mécanisme fondamental, leur sécrétion peut être comparée à une sécrétion simple ordinaire.

— Sur la répartition des éléments chimiques de la terre et sa relation possible avec leurs poids atomiques. Note de M. L. De Launay.

Il semble, en somme, que, dans la fluidité première de notre planète, les éléments chimiques déjà constitués se soient placés à des distances du centre d'autant plus grandes que leur poids atomique était plus faible, comme si les atomes, absolument libres de toute affinité chimique à ces hautes températures, avaient uniquement et individuellement obéi, dans une sphère fluide en rotation, à l'attraction centrale combinée avec la force centrifuge.

— Sur une nouvelle variété d'orthose. Note de M. L. Duparc.

Dans les roches soit franchement granitiques, soit granito-porphyriques de Troïtsk (Oural du Nord) on rencontre une orthose anomale, qui paraît constituée par l'association d'albite avec une orthose anomale, dont l'orientation optique est à peu de chose près celle de l'orthose ordinaire, mais dont le signe optique est nettement positif. Cette nouvelle variété d'orthose est désignée par l'auteur sous le nom d'*isorthose*.

— Généralisation, par les voies nerveuses, de l'action des rayons N appliqués sur un point de l'organisme. Note de M. Aug. Charpentier.

— Insuffisance de développement d'origine toxique (origine intestinale). Note de MM. Charrin et Le Play.

— Action de la formaldéhyde sur le lait. Note de M. A. Trillat.

— M. Emilien Grimal adresse une note sur « l'Essence d'Artemisia herba alba d'Algérie. »

Cette essence contient un camphène gauche de l'eucalyptol du camphre gauche, des acides caprylique et caprique combinés à un alcool terpénique non identifié.

— M. Balland adresse une note « Sur le blé et l'orge de Madagascar ».

Séance du 21 mars. — Sur les groupes hypoabéliens. Note de M. Camille Jordan.

— Nouvelles recherches sur la densité du fluor. Note de M. Moissan.

On peut admettre que la densité du fluor est égale à 1,31.

— Sur un Trypanosome d'Afrique pathogène pour les équidés. *Tri Dimorphon* Dutton et Todd. Note de MM. Laveran et Mesnil.

— Sur quelques formules utiles pour discuter la stabilité d'un milieu vitreux. Note de M. P. Duhem.

Sur les conditions générales et l'unité de formation des combustibles minéraux de tout âge et de toute espèce. Note de M. Grand-Eury.

En résumé, et c'est un effet de l'habitat lacustre des plantes génératrices, les charbons de tout âge et de toute espèce ne révèlent qu'un seul mode de formation sous l'eau, mixte et par transport, dans l'étendue des marais lacustres, des débris de leur propre végétation, mode auquel on ne saurait, sans en changer le sens, appliquer les mots *autochtone* et *allochtone*.

— M. Poincaré fait hommage à l'Académie de la seconde édition de son ouvrage : « La Théorie de Maxwell et les oscillations hertziennes ». La nouvelle édition se termine par deux chapitres sur la télégraphie sans fil.

— M. Charles-Eugène Bertrand est élu membre correspondant pour la section de botanique en remplacement de M. Sirodot, décédé.

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, quatre volumes de l' « International Catalogue of scientific litterature » (second annual issue) (Mechanics, Physics, Astronomy, Bacteriology).

M. le Président présente un volume ayant pour titre : « Rapport du comité météorologique international, réunion de Southport 1903. »

— Sur les formes décomposables en facteurs linéaires. Note de M. F. Hocevar.

— Loi de disparition de l'activité induite par le radium après chauffage des corps activés. Note de MM. P. Curie et Danne.

Lorsqu'on chauffe à une température élevée un corps solide (une lame de platine, par exemple) qui a été activé à l'aide de l'émanation du radium, son activité disparaît beaucoup plus rapidement que si l'on avait maintenu la lame à la température ambiante. Miss Gates a montré que l'activité se transporte alors sur les corps voisins de la lame chauffée ; l'activité distille à température élevée. L'expérience prouve que la nature de la radioactivité induite sur une lame peut se trouver modifiée par des variations de température.

— Etude et comparaison des procédés de réduction de l'hystérésis magnétique. Note de M. Ch. Maurain.

Les molécules d'une substance magnétique peuvent, sous l'action d'un champ magnétique donné, prendre plusieurs positions d'équilibre bien définies, chaque position d'équilibre correspondant à une certaine valeur de l'intensité d'aimantation. Ces résultats accusent une grande complexité des phénomènes d'hystérésis magnétique et rendent bien douteux, au moins pour les substances organiques ordinaires, la possibilité d'une définition expérimentale d'une courbe normale d'aimantation.

— A propos de l'action du magnétisme sur la phosphorescence. Note de M. de Hemptinne.

Les substances phosphorescentes, pour être sensibles à l'action du champ magnétique, doivent peut-être posséder des qualités spéciales, que nous ne connaissons pas encore et dont il serait intéressant de rechercher la nature.

— Application de l'étincelle électrique à la chronophotographie des mouvements rapides. Note de M. Lucien Bull.

— Etude sur les solutions colloïdales. Applications de la règle des phases à l'étude de la précipitation de colloïdes. Note de MM. Victor Henri et André Mayer.

En étudiant les conditions de précipitation des colloïdes par différents électrolytes, on est amené à diviser les colloïdes en positifs et négatifs ; les premiers précipitables par les anions, les seconds par les cathions ; les premiers se transportent dans un champ électrique vers la cathode, les seconds vers

l'anode ; les premiers précipitables par les radiations β du radium, les seconds insensibles à ces radiations. L'ensemble de ces résultats semble montrer que la précipitation des colloïdes ne peut pas être faite par les mêmes méthodes que la précipitation des corps dissous, c'est-à-dire que la règle des phases ne peut pas servir de guide dans les cas des solutions colloïdales. Cette conclusion, qui a été formulée par différents auteurs, paraît inexacte. On peut appliquer la règle des phases à l'étude systématique de la précipitation des colloïdes toutes les fois que les phénomènes de précipitation seront réversibles.

— Transformation des oxydes et sels oxygénés en chlorures. Note de MM. Matignon et Bourion.

Le chlorure de soufre et le chlore permettent de transformer les oxydes et les sels oxygénés en chlorures anhydres ; cette transformation peut être utilisée quelquefois avantageusement au point de vue analytique.

— Sels d'argent et de plomb des acides monoalcoylphosphoriques. Note de M. J. Cavalier.

Au point de vue des sels de plomb et d'argent, les acides monoéthyl et monoallylphosphoriques se comportent d'une manière analogue à l'acide phosphorique ; les sels monométalliques solubles, neutres au méthylorange, donnent par addition d'azotate de plomb ou d'argent un précipité de sel bimétallique et la liqueur devient acide au méthylorange ; les sels monométalliques de plomb et d'argent ne peuvent se former qu'en milieu fortement acide.

— L'arnistérinephytostérine de l'*Arnica montana*. Note de M. T. Klobb.

On rencontre dans les produits d'extraction des fleurs d'arnica au moyen du pétrole léger bouillant entre 30-70° C., une cholestérine répondant à la formule $C^{28}H^{46}O^2$ qui cristallise dans l'alcool ou dans un mélange d'alcool et de benzène en cristaux d'apparence rhomboédrique qui, chauffés à 115°-120° C, perdent une molécule d'alcool. Ce corps, privé d'alcool, fond à 249-250° ; il jouit d'un pouvoir rotatoire égal pour α_D à 62°,8.

— Sur quelques aminoalcools à fonction alcoolique tertiaire du type :

$$R - \overset{CH^3}{\overset{/}{C}}OH \underset{\diagdown}{} CH^2Az \begin{matrix} / CH^3 \\ \diagdown CH^3 \end{matrix}$$

Note de M. Foureau.

Les recherches de Grignard ont permis à M. Tiffeneau de réaliser avec facilité la synthèse de certaines halohydrines d'un type nettement défini possédant la formule générale :

$$R - \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{COH}} - CH^2Cl$$

Les aminoalcools correspondants n'étaient pas encore connus. On les obtient facilement en chauffant les chlorhydrines avec un peu plus de 2 molécules d'une amine tertiaire ou secondaire dissoute dans l'alcool. On les isole en chassant par l'ébullition une partie du dissolvant qui entraîne l'amine en excès, en extrayant la base par l'acide chlorhydrique étendu, puis en la mettant en liberté par de la soude caustique, après avoir lavé soigneusement la solution acide avec de la benzine. La base extraite par de l'éther est distillée dans le vide. Les rendements s'élèvent à 80 $^0/_0$.

Les amines secondaires et les amines tertiaires donnent les mêmes produits, la choline qui se forme avec ces dernières perd toujours de l'alcool pendant le traitement à la soude.

Les aminoalcools à fonction alcoolique tertiaire bouillent sans décomposition à la pression ordinaire. Les premiers termes sont très solubles dans l'eau. Tous sont plus solubles dans l'eau froide que dans l'eau chaude, et c'est là une propriété qu'ils partagent avec les chlorhydrines dont ils dérivent. Ils ne réduisent pas à froid le permanganate en solution acide, mais une très légère élévation de température amène cette réduction.

Ces aminoalcools tertiaires possèdent tous des propriétés anesthésiques locales très nettes.

— L'*Hyphœne coriacea*, palmier textile de Madagascar. Note de M. Pascal Claverie.

L'*Hyphœne coriacea* est, à Madagascar, après le *Raphia* Ruffia, l'un des palmiers qu'utilisent le plus souvent les Sakalaves sur la côte nord-ouest de l'île. Avec les segments des feuilles ils confectionnent divers objets de vannerie, et ils préparent même en outre quelquefois une sorte de filasse avec les filaments fibreux qu'ils isolent de ces segments. L'Hyphœne coriacea appelé sur la côte-ouest *satrana viehy* ou *satrana mira*, ou encore *banty*, atteint 2 à 3 mètres de hauteur. La filasse qu'il fournit paraît sensiblement inférieure à celle des fruits du cocotier.

— Sur la persistance de la structure alterne dans les cotylédons du Lamier blanc et de plusieurs autres Labiées. Note de M. G. Chauveaud.

— Actions électives de plusieurs parties du corps sur certains écrans phosphorescents. Note de M. Augustin Charpentier.

La plupart des alcaloïdes, ainsi que plusieurs autres substances toxiques comme le chloral, émettent des rayons N en quantité généralement plus considérable, quoique variant de l'un à l'autre. Or, pour un écran donné, l'organe qui produit la plus forte modification de la phosphorescence est celui sur lequel se localise le plus spécialement l'action toxique de cet alcaloïde dans l'expérimentation physiologique.

— Sur les réactions colorées consécutives à l'action de la tyrosinase. Note de M. Gessard.

Cette note a pour but de mettre en évidence la ressemblance de réactions colorées produites par l'action de la tyrosinase sur la tyrosine avec celles qui ont été attribuées par différents auteurs au suc ou au principe extrait des capsules surrénales.

— Sur la présence d'un appareil d'accommodation dans les yeux composés de certains insectes. Note de M. Pierre Vigier.

— Etude sur la loi d'action de la maltase. Influence de la concentration du maltose. Note de M. E. F. Terroine.

L'influence de la concentration du maltose sur l'action de l'hydrolytique de la maltase peut être résumée par la formule $v = k \frac{a}{1 + ma}$ qui relie la vitesse v de l'hydrolyse à la concentration a ; k et m sont

deux constantes qui dépendent des conditions de l'expérience et du ferment. Cette loi est la même que dans le cas de l'invertine, de l'émulsine, de l'amylase et de la trypsine.

— Etudes sur l'action de la maltase. Constance du ferment. Note de M[lle] PHILOCHE.

Lorsque l'on fait agir la maltase (de la diastase Taka), à 40°, l'activité de ce ferment ne change pas pendant les premières 24 heures : le ferment reste bien comparable à lui-même.

— Sur la durée du traitement de l'hypertension artérielle dans l'artériosclérose par la d'Arsonvalisation. Note de M. A. MOUTIER.

— Action des métaux à l'état colloïdal et des oxydases artificielles sur l'évolution des maladies infectieuses. Note de MM. Albert Robin et G. BARDET.

— Action de l'acide formique sur le système musculaire. Note de M. E. CLÉMENT.

L'acide formique à la dose journalière de 40 gouttes neutralisées par du bicarbonate de sodium prises en deux fois dans un demi-verre d'eau *augmente la force* et *accroît la résistance à la fatigue.*

— De la fusion de la glace par l'électricité et de l'application de ce principe à la navigation dans les mers glaciales. Note de M. ROMANET DU CAILLAUD.

— M. CHARBONNIER adresse à l'Académie un Mémoire « Sur le sillage des navires en marche ».

— M. Alfred BASIN adresse une note : « Sur l'exploration de l'atmosphère. »

Séance du 28 mars. — M. LE PRÉSIDENT annonce que, en raison des fêtes de Pâques, la séance du lundi 4 avril est remise au mardi 5 avril.

M. LE SECRÉTAIRE PERPÉTUEL annonce que le tome XLVII des Mémoires de l'Académie des Sciences est en distribution au Secrétariat.

— M. LE MINISTRE DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE adresse une ampliation du décret du Président de la République approuvant l'élection de M. Alexandre Agassiz comme associé étranger.

— Sur quelques constantes physiques des fluorures de phosphore. Note de M. M. MOISSAN.

Le trifluorure de phosphore fond à 160° et bout à 95° ; le pentafluorure fond à 83° et bout à 75° ; le point de fusion de l'oxyfluorure est 68° et son point d'ébullition 40°.

— Sur la production de roches quartzifères au cours de l'éruption actuelle de la Montagne Pelée. Note de M. A. LACROIX.

Il résulte de cette note que la cristallisation du quartz dans un magma éruptif n'exige pas nécessairement une grande profondeur, que les conditions de pression, paraissant indispensables pour que la vapeur d'eau puisse jouer son rôle de minéralisateur, peuvent être réalisées près de la surface, comme dans le dôme de la Montagne Pilée, au milieu d'une masse de roche acide en voie d'épanchement.

— M. GUICHARD est élu membre correspondant pour la section de géométrie en remplacement de M. Lipschitz.

— Henri POMMAY soumet au jugement de l'Académie un Mémoire ayant pour titre : « Les germes de la vaccine et de la variole. Nature, culture et inoculation », et une note « Sur le germe de la Clavelée. »

— M. LE SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Un volume ayant pour titre : « Résultats des campagnes scientifiques accomplies sur son yacht par Albert I[er], prince souverain de Monaco. Fascicule XXV. Spongiaires des Açores, par M. Emile TOPSENT. »

2° Un ouvrage MM. J. HENNEQUIN et LŒWY intitulé : « Les fractures des os longs, leur traitement pratique ».

3° Un ouvrage de M. J. JACOT GUILLARMOD, intitulé : « Six mois dans l'Himalaya. »

— Sur la possibilité de montrer, par un phénomène de contraste, l'action objective des rayons N sur le sulfure de calcium luminescent. Note de M. MACÉ DE LÉPINAY.

— Sur les applications du diastoloscope à l'étude des déplacements des objets lumineux. Note de M. C. CHABRIÉ.

— Sur l'osmose. Réponse à M. Ponsot. Note de M. A. GUILLEMIN.

Dans la pensée de l'auteur on devrait rapprocher une foule de phénomènes de transport, qui résultent d'une différence entre les tensions d'une même vapeur, à des températures égales ou inégales. Ces transports peuvent avoir lieu à travers des espaces occupés par des cloisons solides, liquides ou gazeuses, et *alors le corps qui passe est de même nature physique que la cloison* ; celle-ci peut même être réduite à une épaisseur zéro, c'est-à-dire disparaître, et alors le passage a lieu *sans changement d'état.*

— Les facteurs de l'équilibre : pression capillaire et pesanteur. Note de M. PONSOT.

D'après cette note la pression capillaire augmente de 1 la variance.

Un système de phases soumis à l'action de la pesanteur est entièrement défini à tous les niveaux, par les $\underline{n+2}$ variables indépendantes de son sommet. Sa variance est $n + 2$.

— Sur les propriétés des courbes figuratives des états indifférents. Note de M. E. ARIÈS.

— Sur la coagulation des solutions colloïdales. Note de Jacques DUCLAUX.

L'étude des phénomènes de coagulation des solutions colloïdales conduit à cette conception que, d'une manière générale, la coagulation résulte d'*une certaine variation de composition*, variation que l'on peut amener par l'addition en quantité convenable d'un sel quelconque.

— Séparation du chrome et du vanadium. Note de M. Paul NICOLARDOT.

La méthode de séparation indiquée consiste à transformer le chrome en acide chlorochromique. Voici le mode opératoire. Le composé renfermant du chrome et du vanadium est fondu avec un mélange de chlorate et de carbonate ($4ClO^3K$ et $1CO^3Na^2$) ou avec du chlorate seul en grand excès. Les petites quantités de fer et de manganèse sont séparées, s'il y a lieu, par les procédés ordinaires. Les sels alcalins sont concentrés, desséchés et fondus. On les introduit dans un ballon à la suite duquel sont placés deux flacons laveurs contenant l'un de l'acide sulfurique concentré et l'autre de la soude caustique étendue où barboteront les gaz dégagés pendant la réaction. L'appareil est balayé par un courant

d'air sec ; puis on introduit par un entonnoir quelques gouttes d'acide sulfurique concentré renfermant un peu d'anhydride. La réaction commence aussitôt ; dès qu'elle paraît se calmer, on met en marche la trompe, on introduit encore quelques gouttes d'acide sulfurique, et on laisse l'air ou du gaz chlorhydrique sec rentrer bulle à bulle ; puis on chauffe doucement le ballon, et enfin le laveur jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs rouges. En quelques minutes tout est terminé. Il ne faut pas chauffer trop fort, une température de 60° est suffisante. Le vanadium peut aussi être séparé du premier coup si l'opération est bien faite. Pour le doser, on ajoute un peu d'alcool à la liqueur, on maintient au bain-marie jusqu'à ce que tout l'alcool ait été chassé, puis l'on dose au permanganate (le molybdène ne gênerait pas pour ce dosage volumétrique).

— Préparation des éthers oxydes au moyen des composés magnésiens et des éthers méthyliques halogénés XCH^2OR. Note de M. l'abbé J. Hamonet.

Cette méthode de préparation consiste à faire agir les composés mixtes organomagnésiens sur les éthers méthyliques halogénés. On a préparé ainsi l'éther amyloxypropylique $C^5H^{11}OC^3H^7$ bouillant à 130° ; l'éther benzyloxyméthylique $C^6H^5CH^2OCH^3$ bouillant 170° C., l'éther phényléthyloxyméthylique $C^6H^5CH^2CH^2OCH^3$ bouillant à 189°-190°.

— Sur les bases phosphoazotées du type $(RAzH)^3P = AzR$. Note de M. Lemoult.

On obtient ces nouveaux composés au moyen des chlorhydrates qui résultent de l'action prolongée du PCl^5 sur les amines ; la réaction, très vive au début, doit être modérée par un diluant (éther ou benzène anhydre) qu'on élimine ensuite quand elle est calmée. On chauffe graduellement de manière à atteindre la température d'ébullition de l'amine que l'on maintient facilement pendant 24 à 48 heures, si on a eu soin d'employer un grand excès d'amine. Trois atomes de Cl du PCl^5 sont facilement remplacés par AzHR, le quatrième beaucoup plus difficilement et le cinquième ne peut être enlevé par ce procédé. Du produit obtenu coulé dans l'eau bouillante acidulée, on extrait une masse cristalline blanche formée en moyenne partie d'un dérivé acylamidé de l'acide orthophosphorique $O = P\ (AzHR)^3$ très soluble dans l'alcool, et le reste est du chlorhydrate de l'amine qui est extrêmement peu soluble dans l'alcool.

— Application du gaz acétylène au chauffage des étuves à germination, au moyen d'un régulateur automatique de température. Note de M. Joffrin.

— Nouvelles observations sur la formation diastasique de l'amylocellulose. Note de MM. Fernbach et Wolff.

— Lorsqu'on a laissé commencer l'action diastasique, la formation d'amylocellulose se poursuit alors même que la diastase a été soumise à une température bien supérieure à celle à laquelle elle est détruite dans l'extrait de malt. Il résulte de là que l'on se trouve ici en présence d'une action diastasique qui n'a besoin que d'être amorcée pour se continuer ensuite d'elle-même, avec une vitesse et une intensité qui sont en relation étroite avec la quantité de diastase qui a servi à amorcer le phénomène.

— La céphalisation chez les annélides et la question du métamérisme. Note de M. A. Malaquin.

La céphalisation s'effectue chez les annélides par la transformation d'un métamère, et d'un seul qui porte à l'origine l'orifice buccal et uniquement la portion initiale du tube digestif.

— Sur la morphologie du trypanoplasma des vairons. Note de M. Louis Léger.

— La faune souterraine du puits de Padirac (Lot). Note de M. Armand Viré.

— Le champignon endophyte des orchidées. Note de M. Noël Bernard.

— Sur les tremblements de terre de la Roumanie et de la Bessarabie. Note de M. Montessus de Ballore.

— Emission de rayons N dans les phénomènes d'inhibition. Note de MM. Aug. Charpentier et Edouard Meyer.

Les phénomènes d'inhibition qui ont été étudiés s'accompagnent d'émission de rayons N.

— Sur l'origine du lactose. Recherches expérimentales sur l'ablation des mamelles. Note de M. Ch. Porcher.

L'auteur conclut de ses expériences que le tissu mammaire en activité est un agent de transformation du glucose, qui lui est amené par la circulation, en lactose qui sera ultérieurement excrété.

— Résistance des rats à l'intoxication arsenicale. Note de M. F. Bordas.

Si les rats peuvent supporter des doses d'arsenic trois fois plus élevées que celles qui sont reconnues comme devant amener la mort de l'homme, il n'en est plus de même si on lui administre ce toxique journellement à des doses très faibles.

— Action de l'acide formique sur l'organisme. Note de M. L. Garrigue.

L'auteur rappelle à l'Académie qu'il a déjà mentionné, dans un ouvrage qu'il a publié, l'action de l'acide formique sur le système musculaire.

— M. Pozzi-Escot adresse une note ayant pour titre : « Loi de l'action de la catalase (réductase) de la levure sur le peroxyde d'hydrogène. »

— M. J. Claudel adresse une note : « Sur la cause des variations de la pesanteur et ses rapports avec l'électricité. »

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-HUITIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVIII[e] — 1[re] PARTIE

Livraison 750 JUIN Année 1904

QUELQUES DOCUMENTS SUR L'HISTOIRE DU CARBURE DE CALCIUM

A PROPOS D'UNE RÉCLAMATION DE M. BULLIER

M. Bullier dans une note présentée à l'Académie des sciences, le 11 avril 1904, et qu'on trouvera *in extenso*, à la page 468 de ce numéro, vient d'adresser une réclamation de priorité à l'encontre d'une communication de M. Moissan sur un NOUVEAU mode de formation du carbure de calcium.

Il est assez piquant de voir les deux anciens collaborateurs, associés pour l'exploitation du carbure de calcium, en arriver à la période de récrimination. Pour que M. Bullier réclame la priorité, c'est donc que M. Moissan lui a emprunté quelque chose.

Et cependant, ce ne serait pas la première fois, si l'on se reporte aux documents reproduits dans le Journal « La Loi » du 18 février 1903, et qu'on les rapproche comme nous allons le faire de ceux que le *Moniteur scientifique* a publiés au sujet de l'historique du carbure de calcium.

En 1895, M. Moissan revendiquait hautement la priorité de la DÉCOUVERTE du carbure de calcium.

Il nous écrivait à la date du 15 juin 1895 (1).

« M. le directeur du *Moniteur Quesneville*,

« J'ai lu dans le *Moniteur sientifique* de juin, n° 642, 1895, un article portant pour titre : « La production de l'acétylène par voie électrique ; par M. Désiré Korda ».

« Il est question dans cet article de la fabrication au four électrique du carbure de calcium. Je tiens à faire remarquer que la bibliographie de cette question renferme quelques erreurs que je dois relever. Vous citez, avec raison, à propos de la préparation du carbure de calcium par voie chimique, les recherches de M. Maquenne et de M. Travers, mais vous semblez attribuer la préparation du carbure de calcium au four électrique à M. Thomas L. Willson, ingénieur de la fabrique d'aluminium à Spray (Caroline du Nord). Vous dites, et je cite l'article de M. Korda textuellement :

« Dès 1888, M. L. Willson a commencé une série d'expériences sur la réduction de certains « oxydes métalliques par le charbon au four électrique. Il a pris en 1893 aux Etats-Unis un « brevet, et a fondé sous le nom de « Electric Gas Company » une Société d'exploitation ayant « pour objet l'utilisation des forces hydrauliques très importantes pour le fonctionnement des « fours électriques. Les communications de M. Moissan datent du 5 mars 1894 (Comptes rendus « de l'Académie des sciences ; *Moniteur scientifique*, p. 315). »

« A cela je répondrai :

« 1° M. Willson assure qu'il a commencé ses séries d'expériences dès 1888. Comme il n'a rien publié sur ce sujet à cette époque, cette date ne peut avoir aucune signification. En science, la publication seule établit la priorité.

« 2° M. Willson a pris en Amérique une patente n° 492 377 du 21 février 1893 et ayant pour titre : « Réduction électrique des composés métalliques réfractaires ».

(1) *Moniteur scientifique*, juillet 1895, p. 539.

« Je ferai remarquer que ma première recherche sur le four électrique à réverbère et à électrodes mobiles a été publiée aux Comptes rendus de l'Académie des sciences, à la date du 12 décembre 1892. Dans cette première note, je signale la réduction par le charbon sous l'action de la chaleur de l'arc des oxydes regardés jusqu'ici comme irréductibles.

« L'oxyde d'uranium qui est irréductible par le charbon aux plus hautes températures de nos « fourneaux est réduit de suite à la température de 3000°. En dix minutes, il est facile d'obtenir « un culot de 120 grammes d'uranium. Les oxydes de manganèse, de chrome, sont réduits par le charbon en quelques instants.

« Je cite aussi, le 12 décembre 1892, la formation accidentelle du carbure de calcium par l'action des vapeurs de calcium sur les électrodes.

« Examinons maintenant ce que renferme la patente n° 492377 de M. L. Willson.

« Je ne discuterai pas la forme de son four, qui rappelle à s'y méprendre le four Cowles et le four Grabau, je ne veux retenir que la valeur des résultats. D'ailleurs, M. Willson n'a pas séparé, dans son four, l'action calorifique de l'arc de l'action électrolytique. Cela se reconnaît facilement à ce qu'il dit de la magnésie.

« Dans la description de son brevet, M. Willson insiste longuement sur l'action de l'arc électrique sur un mélange de charbon et d'alumine, ou de charbon et de magnésie. Il indique que la magnésie ou l'alumine peuvent être amenées à l'état liquide sous l'action de l'arc, et il détaille avec soins les difficultés que présente pour « la machinerie », la résistance d'un semblable bain au passage régulier du courant. C'est alors, et c'est là le fond même de son brevet, qu'il ajoute du charbon en poudre pour former une masse fritée et éviter *tout bain liquide*. Il doit ensuite reprendre le métal reproduit, en faisant tomber sur le mélange précédent du cuivre liquide, qui fournira un bronze d'aluminium. Voilà le point important du brevet de M. Willson, il insiste beaucoup sur ce qu'il ne produit pas de *bain de fusion*.

« En passant, et à la fin de son brevet, il dit seulement :

« Je *crois* mon invention applicable à la réduction des métaux suivants, à savoir : baryum, « calcium, manganèse, strontium, magnésium, titane, tungstène et zirconium. Dans la fabrication « des bronzes, je me propose de l'appliquer à la préparation des bronzes contenant du silicium et « du bore ».

« Pas un seul procédé de préparation, pas une seule analyse des produits obtenus. Il croit cela possible.

« Et plus loin, M. Willson ajoute : « J'ai déjà employé mon invention pour la réduction de l'oxyde de calcium et la production du carbure de calcium ».

« Un point. C'est tout. Quel est ce carbure de calcium ? En existe-t-il un ou plusieurs ? Et M. Willson insiste dans ses revendications sur ce fait qu'il ajoute assez de charbon pour ne jamais obtenir un bain fondu. Il regardait, à cette époque, cette préparation comme électrolytique. Du reste, M. Willson, en 1895, a changé d'avis ; dans une demande de brevet en Allemagne faite en janvier 1895, il dit textuellement :

« Jusqu'à présent, on considérait la fabrication du carbure de calcium, non comme un procédé « de fusion, mais comme une opération électrolytique ; j'affirme cependant que la formation du « carbure de calcium réalisée dans les conditions ci-dessus, doit être considérée comme un simple « procédé de fusion ».

« D'un brevet à l'autre les idées de M. Willson ont complètement changé ; cela peut tenir à la note que j'ai publiée en mars 1894 à l'Académie des sciences de Paris, dans laquelle j'ai étudié complètement la préparation, les propriétés physiques et chimiques et la formule de constitution du carbure de calcium.

« Du reste, dans sa patente de 1893, M. Willson, qui n'a su trouver qu'un mot pour le carbure de calcium, qui n'a même pas indiqué qu'il était décomposé par l'eau en donnant de l'acétylène, a breveté une grande partie de la chimie minérale. Je lui ferai sur ce point une seule remarque. Il insiste beaucoup sur ce que les produits obtenus sont des poudres, et non pas des matières fondues. Dans ces conditions, il est impossible d'obtenir le titane que M. Willson dit avoir préparé. Ou il n'a pas fait l'expérience, ou il n'a fait aucune analyse du produit recueilli. Après mes premières recherches sur le manganèse, le chrome, le tungstène, le molybdène et l'uranium, j'ai passé deux années à étudier cette préparation du titane. Je la regarde comme une des plus difficiles de la chimie minérale, et lorsque l'on n'opère pas la fusion des corps (ainsi que M. Willson le réclame si bien), il est impossible d'obtenir le titane.

« Dans un brevet qui traite particulièrement de la fabrication des alliages d'aluminium et de magnésium, cette revendication touchant le carbure de calcium, la préparation du baryum, calcium, strontium, manganèse, magnésium, titane, tungstène et zirconicum me paraît exagérée. Cette revendication est une de ces phrases banales que l'on emploie souvent à la fin d'un brevet lorsque l'on veut englober un certain nombre de questions à étudier. Elle ne peut avoir aucune valeur au point de vue de la priorité des découvertes :

« J'ai été surpris que tous les chiffres relatifs aux propriétés physiques et chimiques du carbure

de calcium pur et cristallisé, cités par M. Lewis à Londres et reproduits par M. Hempel à Berlin aient été tirés de ma note à l'Académie des sciences du 5 mars 1894, sans qu'on ait rappelé que ces expériences m'appartenaient.

« Pour en revenir au brevet de M. Willson, je n'ai qu'un mot à ajouter : la Science ne se contente pas d'une assertion, elle demande des preuves. Il ne suffit pas de dire : j'ai obtenu tel ou tel corps ; il faut donner la méthode de préparation, les analyses des produits obtenus, leur formule de constitution et leurs propriétés. C'est ce que M. Willson, dans son brevet, a oublié de faire.

« Veuillez agréer, monsieur le Directeur, mes salutations empressées.

« Henri Moissan. »

Paris, le 15 juin 1895.

A cette lettre nous répondions simplement (1) :

Nous ne voulons pas entrer dans le procès que fait notre honorable correspondant à M. Willson. Il nous suffira de renvoyer les lecteurs à l'article de M. Vivian B. Lewes, p. 444, n° de juin 1895 du *Moniteur scientifique*.

Ce dernier, après avoir fait pleinement l'historique de la question, avoir cité Wöhler, MM. Maquenne et Travers, arrive au procédé de M. T. L. Willson et ne dit pas un mot de M. Moissan. C'est donc au *Journal of the Society of Arts* que M. Moissan aurait dû faire parvenir sa réclamation.

Nous ne retiendrons de la lettre de M. Moissan que la question de priorité.

Il déclare que c'est à la date du 12 *décembre* 1892 qu'il a publié « Sa première recherche ». Or, à la date du 3 octobre 1892, lord Kelvin adressait à M. Willson la lettre suivante :

« The University, Glasgow, October 3, 1892.

« Dear Sir : I have seen and tried the *calcium carbide*, only, however, so far as throwing it into water and setting fire to the gas which comes off. It seems to me a most interesting substance, and I thank you very much for sending it to me.

« Yours, very truly »
« Kelvin. »

Thomas L. Willson, Esq.

Cette lettre prouve que notre collaborateur M. D. Korda pouvait croire, dans son impartialité, qu'il devait ranger M. Moissan après M. Willson.

Dr G. Q.

Cette simple réponse conforme cependant à ce que tout le monde savait, nous valait, aussitôt parue, la nouvelle lettre (2) qui suit avec notre nouvelle réponse.

Paris, le 18 juillet 1895.

Monsieur le Directeur,

A la suite de l'article de M. Korda sur la production de l'acétylène par voie électrolytique, je vous ai écrit pour réclamer la priorité de la découverte d'un carbure de calcium cristallisé, préparé dans mon four électrique et décomposable par l'eau en donnant de l'acétylène pur. Dans cette lettre, j'ai discuté la valeur de la patente de M. Willson, n° 492 377, patente qui a trait à la préparation des alliages d'aluminium ou de magnésium, en n'obtenant jamais de bain fondu. Vous me répondez, en citant une lettre tirée d'une Conférence du Dr Suchert, Conférence insérée dans le *Journal de l'Institut Franklin* de mai 1895.

Cette lettre est la suivante (3) :

« Cher monsieur,

« J'ai vu et expérimenté le carbure de calcium, mais simplement en le précipitant dans l'eau, et en « enflammant le gaz qui s'en dégage. Cette substance me paraît être du plus grand intérêt, et je vous « suis très obligé de me l'avoir envoyée.

« Votre dévoué Kelvin ».

A M. Thomas L. Willson.

---

(1) *Moniteur scientifique*, 1895, p. 540.

(2) *Moniteur scientifique*, août 1895, p. 604.

(3) L'auteur oublie de donner la traduction de la date. Or, dans les questions de priorité, la date est généralement ce qu'il y a de plus important. Rappelons que la date de cette lettre est du 12 octobre 1892 et que M. Moissan a déclaré (*Moniteur scientifique*, juillet 1895, p. 359), avoir publié « sa première recherche le 12 décembre 1892 ».

Une lettre particulière, fût-elle signée d'un nom aussi honorable et aussi estimé dans le monde savant que celui de lord Kelvin, si elle n'a reçu aucune publicité ne me semble pas trancher la question, ainsi que j'ai eu l'honneur de vous le dire précédemment :

« En science la publication seule établit la priorité [1] ».

D'ailleurs, que nous dit cette lettre de trois lignes, que lord Kelvin a reçu un carbure de calcium décomposable par l'eau. Quel était ce carbure ? Quel était le gaz dégagé ? Comment le carbure était-il obtenu ? Nous n'en savons rien [2].

Décidément, M. Willson était bien sobre de détails sur ce sujet. Il est vrai qu'à partir de la publication de ma note de mars 1894, la question lui a paru toute simple et toute claire.

Tant que M. Willson n'aura pas d'autre preuve à m'opposer, je persiste à dire que j'ai le premier démontré, que, sous l'action de l'arc électrique, un mélange de chaux et de charbon donnait un seul carbure cristallisé de formule CaC^2 capable de décomposer l'eau à froid en fournissant de l'acétylène pur.

Veuillez agréer, monsieur le Directeur, toutes mes salutations.

Henri Moissan.

M. Moissan, dans sa réclamation au *Moniteur scientifique* du 13 juin 1895, revendiquait la priorité de la découverte du carbure de calcium ; il disait :

« Je cite aussi, le 12 décembre 1892, la formation accidentelle du carbure de calcium par l'action des vapeurs de calcium sur les électrodes ».

Aujourd'hui il ne parle plus que d'Un carbure de calcium *cristallisé*.

Or, c'est à la séance de l'Académie des Sciences du 5 mars 1894, qu'on lit ce qui suit :

« Préparation au four électrique d'un carbure de calcium cristallisé. — Note de M. Moissan ».

C'est la même année que M. Moissan fit sa communication à la Société de Pharmacie sur le carbure de calcium cristallisé, et le dégagement d'acétylène au contact de l'eau. Or, l'on sait, que M. Moissan ne garde pas longtemps ses découvertes par devers lui.

Ce n'est qu'à la date du 5 *mars* 1894, dans cette séance « mémorable » de l'Institut dont parle M. de Parville dans son feuilleton des *Débats*, que M. Moissan parlait *pour la première fois* du carbure de calcium cristallisé obtenu au four électrique *et de son action sur l'eau.*

Tandis qu'à la date du 2 octobre 1892, Lord Kelvin attestait qu'il avait jeté dans l'eau le *carbure de calcium* de M. Willson, et allumé le gaz qui se dégageait.

En résumé, c'est au cours de l'année 1894 et pas avant, que M. Moissan fit part à l'Académie de ses recherches sur le carbure de calcium cristallisé ou non, préparé au four électrique, dans cette séance « mémorable » du 5 mars dont parle M. de Parville.

La cause est entendue.

Dr G. Q.

En même temps la presse scientifique et politique chantait sur tous les tons l'éloge de l'inventeur du carbure de calcium, qui de son four extrayait à volonté « des pierres égales en beauté et en pureté à la reine des pierres précieuses », ou des produits industriels comme le carbure de calcium devant révolutionner l'industrie du gaz.

Voici un de ces articles que le *Moniteur scientifique* du mois d'août 1895, p. 603, avait recueilli comme document.

Un conte des « Mille et une Nuits ».
« L'acétylène ».

« On se souvient encore du grand intérêt avec lequel fut accueillie, dans le monde entier, la communication que fit M. Moissan à l'Académie des sciences, à propos de sa découverte sur la fabrication du diamant [3].

L'enthousiasme fut considérable pour l'éminent inventeur qui faisait sortir de son four électrique, comme dans un conte des *Mille et une Nuits*, des pierres égales en beauté et en pureté à la reine des pierres précieuses.

D'aucuns ont prétendu qu'une telle découverte avilirait le prix du diamant, que sa reproduction serait sans profit et qu'enfin le diamant ainsi fabriqué industriellement n'aurait plus la valeur qui lui est attribuée généralement. Même dans cette hypothèse, le diamant, avec les propriétés particulières de dureté, de pureté, de réfraction, aurait encore une bien grande valeur pour la construction des instruments d'optique. Un tel résultat suffirait à justifier les tentatives de reproduction du diamant de M. Moissan, qui vient d'obtenir une éclatante victoire sur la nature.

---

(1) L'auteur se met ici en désaccord absolu avec l'Académie. En 1867, 1868, 1869, lorsque Chasles voulut attribuer à Pascal, pour l'enlever à Newton, la découverte de la gravitation universelle, sur quoi basait-il son argumentation ? Sur des autographes de Galilée, Pascal, Huyghens, dûment datés... Et toute l'Académie le suivait sur ce terrain, sauf Le Verrier, jusqu'à ce que les lettres fussent reconnues apocryphes.

(2) Que M. Moissan veuille bien se reporter à la leçon très intéressante de MM. Willson et Suckert que nous publions plus haut et il aura satisfaction.

(3) Renvoyé à M. Charles Combes qui nous a montré (n° de novembre 1903, p. 785) que les *propres analyses* de M. Moissan donnaient pour « sa reine des pierres précieuses » un résidu de 16 %.

« Comme souvent une découverte en fait éclore une autre, M. Moissan a trouvé également que dans son four électrique était née une substance susceptible de donner des résultats plus riches encore et beaucoup plus appréciables.

Suit la description du carbure de calcium et l'énoncé de ses propriétés.

. . . .

« Les Américains, gens pratiques et qui vont vite en besogne, se sont empressés de mettre à profit au plus vite les qualités de l'acétylène, en installant une usine qui peut nous renseigner, dès aujourd'hui, sur le prix de revient actuel de ce gaz.

La tonne de charbon vaut actuellement 100 francs et produit 300 mètres cubes d'acétylène, soit 30 centimes comme prix du mètre cube de gaz. Si l'on tient compte que l'acétylène est douze fois supérieur en lumière au gaz ordinaire, on reconnaîtra qu'il est douze fois moins cher.

« On voit que l'exploitation de ce produit paraît pouvoir être d'une utilité considérable pour l'industrie et les particuliers, car non seulement les compagnies l'utiliseront probablement pour augmenter le pouvoir éclairant de leur gaz, mais encore les conservateurs peuvent eux-même utiliser directement et facilement les avantages d'une telle découverte en achetant le carbure de calcium chez des marchands spéciaux, et en l'employant dans des appareils que les inventeurs ne manqueront pas de combiner à cet effet.

« Le principe de la fabrication en petit de l'acétylène est simple : il suffit de mettre un peu de carbure dans une bouteille d'eau, de fermer ensuite la bouteille avec un bouchon traversé par un tube affilé et, en allumant le gaz qui s'en échappe, on obtient aussitôt une éclatante lumière.

« Terminons en disant que l'acétylène a aussi la propriété de se laisser liquéfier et comprimer dans de petits réservoirs ayant la forme de flambeaux ou de lampes. En outre, ce gaz peut aussi bien servir à chauffer qu'à éclairer.

« Les vertus de l'acétylène sont donc nombreuses ; c'est une belle découverte pleine de promesses ! »

Temps du 13 juillet 1895, **3**e page.

Bientôt, malgré le document précis de la lettre de Lord Kelvin on vit les Sociétés scientifiques sacrer M. Moissan comme l'*inventeur* non pas d'un carbure de calcium de rien du tout comme celui de Willson, mais *du carbure de calcium bien cristallisé*, et on lit dans le *Bulletin de la Société d'Encouragement*, 1898, p. 799 :

Grand Prix du Marquis d'Argenteuil (12 000 fr.) en 1898.

« Parmi les combinaisons qui prennent naissance et qui résistent le mieux aux plus hautes températures de l'arc voltaïque, se trouvent celles du carbone avec les métaux. Elles ont fourni à M. Moissan des corps *cristallisés* de composition très simple, doués de remarquables propriétés utilisables dans l'industrie, et permettant d'interpréter certains phénomènes naturels jusqu'alors inexplicables.

Tel est le *carbure de calcium*, *corps bien cristallisé* qui, en se décomposant au contact de l'eau à la température ordinaire, donne de la chaux hydratée et un gaz qui est de l'acétylène pur. »

Le rapporteur, ayant entre les mains des blocs de carbure de calcium bien cristallisé, ne pouvait moins faire que d'en attribuer le mérite à celui qui les lui montrait en s'en donnant l'inventeur.

« Je persiste à dire que j'ai le premier démontré que, sous l'action de l'arc électrique, un mélange de chaux et de charbon donnait un seul carbure cristallisé de formule CaC^2 capable de décomposer l'eau à froid, en fournissant de l'acétylène pur.

Henri Moissan. »

(Voir la lettre ci-dessus).

Remarquons que le rapporteur du prix de 12 000 francs était un ancien collaborateur de H. Sainte-Claire Deville dans ses recherches les plus délicates. Il savait mieux que n'importe qui le mérite d'un collaborateur.

Si donc dans son rapport, il n'a parlé que de M. Moissan, c'est qu'il a été persuadé qu'il était seul à avoir préparé le premier le carbure de calcium bien cristallisé.

Il résulte donc des documents mis sous les yeux du lecteur que, jusqu'ici volontairement, M. Moissan, à propos du carbure de calcium cristallisé ou non, n'a jamais sous sa plume mentionné une seule fois le nom de M. Bullier.

Pendant ce temps-là celui-ci ne cessait de prendre des brevets, et, bientôt après diverses démarches, une Société s'en rendait propriétaire.

Tant que M. H. Moissan put se dire l'inventeur du carbure de calcium sans dommage pour la Société, tout était pour le mieux, et elle bénéficiait de la réclame outrée que celui-ci se faisait faire un peu partout.

Mais bientôt, surtout après les lettres de lord Kelvin et de M. H. Moissan, on se dit en Allemagne que si les inventeurs des carbures de calcium amorphe et cristallisé étaient MM. Willson et Moissan, les brevets Bullier n'avaient pas de raison d'être, et c'est ainsi qu'un jugement de l'Office impérial des brevets, dans sa séance du 16 juin 1898, déclarait nul le brevet Bullier n° 77168 (1).

La Société française qui avait acquis ces brevets se voyait donc dépouillée de tous ses droits en Allemagne, et un procès pendant en France semblait lui réserver le même sort. — Puisque M. Moissan était l'inventeur du carbure de calcium cristallisé, que venait faire M. Bullier avec ses brevets ?

C'est alors que, trouvant que la plaisanterie avait assez duré, sachant d'un autre côté exactement à quoi s'en tenir, la Société exigea que l'on donnât lecture au Tribunal de certaines lettres très suggestives de M. Moissan, et qui ne ressemblaient plus du tout à celles que ce dernier avait adressées au *Moniteur scientifique* en 1895. Nous publions à la fin de cet article *in extenso* d'après le journal « La Loi », du 18 février 1903, le jugement de la Cour d'appel comme nous avons publié en avril 1899 celui de l'Office impérial allemand.

Détachons de ce jugement ces considérants suggestifs.

Considérant qu'en présence des écrits émanant de M. Moissan lui-même, *versés aux débats* (2), on ne peut admettre que ces communications constituent une antériorité opposable à Bullier ;

Que M. Moissan a écrit, en effet :

1° A la date du 16 novembre 1897 : « Cette matière se formant par l'action des vapeurs de calcium et d'oxyde de calcium, qui sortaient abondamment du four, sur la partie des électrodes qui se trouvait à l'extérieur, il ne m'était pas démontré que l'azote de l'air n'intervînt pas dans sa composition. L'analyse de cette substance n'ayant pas été faite, il était impossible, jusqu'à ma note du 5 mars 1894, de savoir ni quelles étaient ses propriétés, ni quelle était sa composition » ;

2° A la date du 23 juillet 1898 : « Je n'ai jamais montré... un échantillon de trois kilogrammes de carbure de calcium préparé d'après la publication de 1892 pour cette bonne raison que si j'avais obtenu le carbure de calcium à cette époque je l'aurais publié la même année » ;

3° Enfin au mois d'août 1898 : « J'ai pu répéter à volonté dans un four en chaux vive le phénomène des gouttelettes fondues sur les électrodes, ces gouttelettes fondent à une température plus basse que celle de carbure de calcium... ces gouttelettes sont donc très impures, leur point de fusion est inférieur à celui du carbure de calcium. Si j'ai parlé de cette matière, dès ma première publication sur le four électrique, c'était pour me réserver la priorité de cette étude » ;

Considérant que de ces explications ultérieurement fournies par le savant observateur, notamment des termes significatifs de ses lettres des 23 juillet et août 1898, il résulte que M. Moissan n'avait pas obtenu en 1892 la formation, à l'état de fusion, du carbure de calcium, lequel n'est pas liquide au rouge ; qu'elles concordent avec les constatations des experts qui, après avoir renouvelé l'expérience, affirment dans leur rapport qu'il ne se produit pas de carbure de calcium CaC^2 dans le four ; qu'il se produit des réactions accidentelles hors de la chambre de réaction proprement dite ; que le carbure de calcium obtenu sous la forme d'une petite gaine qu'il est facile de détacher en râclant les électrodes lorsque le courant est interrompu et que le four se refroidit, ne peut être recueilli qu'en très faible quantité, à l'état de véritable poussière de carbone recélant dans ses pores du carbure de calcium à l'état divisé ; que ce produit ne peut être en aucune façon assimilé à la masse cristalline obtenue par Bullier, après fusion et presque exclusivement composée de carbure de calcium CaC^2 ;

Considérant d'ailleurs qu'il faut relever que M. Moissan n'avait signalé dans sa communication que la fusion de l'oxyde de calcium à la chaleur du four électrique ; qu'il n'avait pas introduit dans le four un mélange préalable de chaux et de carbone dans des proportions déterminées ; que le seul procédé qui pourrait, en conséquence, résulter de la connaissance de la réaction produite uniquement par le contact des vapeurs de calcium avec le carbone des électrodes, qui dans le dispositif de l'expérience ne sont pas en contact avec la masse en fusion, serait caractérisé par le contact du carbone avec des vapeurs de calcium ; que ce procédé découlant d'un accident de laboratoire, ne serait pas industriel ; qu'il est, en tout cas, complètement différent de celui de Bullier, fondé sur le contact du carbone avec un bain de chaux fondue ;

Considérant que ce n'est que dans une communication faite à la date du 5 mars 1894, *après la prise du brevet Bullier*, que M. Moissan a fait connaître la « Préparation au four électrique d'un carbure de calcium cristallisé » et « les propriétés de ce nouveau corps » ;

Mais c'est du nouveau. Eh bien ! que devient cette séance « mémorable » de l'Institut dont parlait M. de Parville dans son feuilleton des *Débats* ? Un long frémissement avait secoué tous les membres de l'Académie des sciences qui pleuraient de joie, en pensant qu'un des leurs avait fait

(1) *Moniteur scientifique*, avril 1899, p. 241. La même chose vient de se produire en Angleterre.
(2) Ça a été dur.

une si merveilleuse découverte. L'enthousiasme n'était pas encore calmé quand, au Centenaire de l'Institut, plusieurs croix d'officiers furent mises à leur disposition. Le botaniste Trécul, qui n'était chevalier que depuis 1854, vit sa croix d'officier se volatiliser dans le four de Moissan qui en bénéficia.

Et le grand prix du marquis d'Argenteuil de 12 000 francs ! ! C'est donc M. Bullier qui aurait dû en tirer profit. — Continuons.

Considérant qu'il résulte des documents de la cause et notamment du rapport des experts que Bullier a, le premier, isolé un carbure de calcium caractérisé par sa fluidité à la température à laquelle il s'est formé, se présentant après refroidissement sous l'aspect d'une masse cristallisée, par là même compacte et homogène, industriellement pure, puisqu'en raison de la proportion déterminée des corps composants, dont elle ne retient que les impuretés, elle est presque exclusivement composée de carbure de calcium, défini, répondant à la formule CaC^2, sans adjonction appréciable de carbone en excès ou de chaux libre, toute la chaux étant entrée en combinaison ; que le carbure de calcium cristallisé a la propriété particulière de dégager, au simple contact de l'eau, une quantité considérable et fixe, par rapport à son poids, de gaz acétylène pur, que le brevet évalue par erreur à 440 litres par kilogramme, le calcul théorique donnant 345 litres et la pratique commerciale 300 litres environ ;

« Je persiste à dire, écrivait M. Moissan, le 15 juillet 1895, que j'ai le premier démontré que, sous l'action de l'arc électrique, un mélange de chaux et de charbon donnait un seul carbure cristallisé de formule CaC^2 capable de décomposer l'eau à froid, en fournissant de l'acétylène pur. »

Que l'on rapproche cette imprudente affirmation « des écrits émanant de M. Moissan lui-même », comme dit le Tribunal, et l'on comprendra le peu de cas que l'on doit faire de ses affirmations qui sont toujours entourées de trop de réclames pour qu'elles ne soient pas sujettes à caution. Dr G. Q.

Ci-joint le jugement paru dans le journal « La Loi » du mercredi 18 février 1903 qui donnera la morale de tout ceci :

— Quand vous ferez une découverte, gardez-la pour vous —

Cours d'appel.

COUR DE PARIS (4e ch.)

Présidence de M. Potier

Audience du 6 février 1903.

I. BREVET D'INVENTION. — CARBURE DE CALCIUM CRISTALLISÉ. — BREVET BULLIER. — PROCÉDÉ INDUSTRIEL. — PRODUIT NOUVEAU. — DESCRIPTION SUFFISANTE. — ABSENCE D'ANTÉRIORITÉS.

II. CONTREFAÇON. — BREVET D'INVENTION. — ÉCHANTILLONS SAISIS. — RECONNAISSANCE. — CONTREFAÇON ÉTABLIE.

I. *Le produit industriel défini carbure de calcium cristallisé et son procédé de fabrication décrit dans le brevet Bullier et dans ses certificats d'addition sont nouveaux et brevetables. Bullier, en effet, a, le premier, trouvé les moyens de préparer un carbure de calcium cristallisé, homogène, sensiblement pur, de composition bien définie, ayant la propriété particulière de dégager, au simple contact de l'eau, une quantité considérable et fixe, par rapport à son poids, de gaz acétylène pur.*

En combinant dans son procédé l'emploi de proportions judicieusement établies des corps composants et de l'élévation de la température que permet d'atteindre le four électrique pour assurer à la fois la formation du carbure de calcium à l'état liquide et le maximum de rendement du produit à l'état cristallisé, Bullier a fait une application nouvelle dans cette fabrication, et, par conséquent, brevetable, de moyens connus pour l'obtention d'un résultat industriel.

Aucune antériorité ne peut être valablement opposée à ce brevet.

Le carbure de calcium de Wœhler, dont le chimiste Beilstein a fixé la formule théorique, ne peut être considéré que comme un produit de laboratoire sans utilisation industrielle ; Willson n'a pas réussi à fabriquer des quantités importantes de carbure de calcium cristallisé ; le produit obtenu par Moissan ne peut être en aucune façon assimilé à la masse cristalline obtenue par Bullier après fusion et presque exclusivement composée de carbure de calcium.

II. *Le contrefacteur d'un produit et d'un procédé protégés par un brevet valable, en déclarant que les échantillons saisis chez lui sont bien ce produit breveté, et en basant notamment sa défense sur la nullité du brevet, reconnaît par là même la contrefaçon.*

(*Société Electro-Métallurgique de Froges, Société générale pour la vente des appareils d'éclairage et de chauffage par le gaz acétylène (système Trouvé), Baudrier, Cuinat, Dreyfus c. Société des carbures métalliques.*)

La Cour,

En la forme :

Considérant que les appels sont réguliers et par suite recevables :

Au fond :

Sur les conclusions aux fins de nullité de l'expertise :

Considérant que les procès-verbaux de l'expertise constatent que les parties ont été régulièrement convoquées aux séances des 18 janvier, 15 juillet et 15 novembre 1899 ; qu'elles y ont été légalement représentées ; que la discussion y a été contradictoire ;

Considérant que leurs dires, relatés dans cinq documents importants annexés aux procès-verbaux, rédigés par des conseils techniques, signés par les avoués, sont analysés et discutés dans le rapport ;

Considérant qu'à la séance du 15 novembre 1899, à laquelle assistaient notamment pour la Société de Froges, Vielhomme, administrateur délégué, Héroult et Armengaud, ingénieurs civils et Me Musnier, avoué, les parties ayant déclaré laisser aux experts le soin de décider s'il y avait lieu à des expériences, la discussion a été close ; ce que n'est qu'à la veille du dépôt du rapport, clos et signé le 17 mai 1900, que, par un dire en date du 4 mai précédent, la Compagnie appelante a signifié qu'elle regrettait que les experts aient pris la décision de faire des expériences en dehors des parties et qu'elle faisait toutes réserves de ce chef ;

Considérant que les expériences ont porté sur des échantillons remis à la séance du 15 novembre 1899, par l'administrateur délégué de la Société de Froges, à fin d'analyse et d'étude des échantillons divers de carbures obtenus dans des conditions déterminées ; que les experts constatent dans leurs rapports que « pour pousser aussi loin que possible leurs investigations », ils ont tenu pour acquises les conditions d'expérience que la Société de Froges demandait de répéter contradictoirement ;

Considérant que le rapport contient sur les méthodes suivies et les résultats obtenus dans les expériences auxquelles les experts ont cru devoir procéder pour éclairer l'avis qu'ils avaient à fournir sur les textes des brevets et des antériorités soumis à leur examen, tous les détails nécessaires pour mettre la Société défenderesse et appelante à même d'exercer efficacement le droit de contrôle et de critique qui lui appartient ; qu'en conséquence, la Société de Froges est mal fondée à demander la nullité des opérations d'une expertise que n'entache aucune omission des formalités substantielles et dans laquelle son droit de défense a été pleinement sauvegardé ;

Sur les conclusions subsidiaires aux fins d'expertise nouvelle :

Considérant que la Cour trouve dans les documents versés aux débats et notamment dans le rapport des experts les éléments nécessaires d'appréciation ; que la nouvelle mesure d'instruction sollicitée est donc inutile.

Sur les conclusions subsidiaires aux fins d'enquête :

Considérant qu'aux termes des conclusions prises au nom de la Société de Froges, l'articulation a pour objet de faire écarter du débat, « même à titre de précédent », un arrêt de cette chambre en date du 22 janvier 1901, lequel a statué sur une demande en nullité des brevets pris par Bullier, introduite par la Société des forces motrices du Haut-Grésivaudau et la Compagnie des carbures de calcium contre Bullier et la société des carbures métalliques :

Considérant que les faits offerts en preuve ne sont ni pertinents ni admissibles ; qu'en effet l'arrêt du 22 janvier 1901 ne préjudicie en rien aux droits de la Société de Froges, qui n'y était pas partie et à laquelle il n'est pas opposable ; que les circonstances dans lesquelles serait intervenue cette décision, qui n'a acquis l'autorité de la chose jugée qu'entre d'autres parties, doivent demeurer étrangères à la solution du litige actuel ; qu'aucune exception n'est opposée de ce chef à la compagnie appelante et ne fait obstacle à la libre discussion du fond du droit dans le débat nouveau, lié devant la Cour ;

Sur les conclusions principales d'appel :

Considérant que Bullier, aux droits duquel se trouve la Société des Carbures métalliques a formé, le 9 février 1894, la demande d'un brevet qui lui a été délivré le 30 avril suivant sous le numéro 236,160 ayant pour titre : « Procédé de préparation des carbures de métaux alcalino-terreux » ; que ce procédé consiste à chauffer dans un four électrique, tel par exemple celui de Moissan, un mélange de charbon avec l'oxyde du métal alcalino-terreux que l'on veut transformer en carbure ; que le produit obtenu dans le four est fluide à la température à laquelle il se forme et donne par refroidissement une masse cristalline de couleur foncée, qui est le carbure du métal employé ; que, faisant une application spéciale de la formule générale du brevet au carbure de calcium, seul objet du débat actuel, Bullier formule que lorsque l'on emploie 56 parties de chaux vive et 36 parties de charbon de sucre (charbon de bois, noir de fumée ou toute autre variété de carbone), on obtient un carbure défini répondant à la formule CaC^2 ; que Bullier indique ensuite que ce carbure a la propriété de donner immédiatement naissance, sous la simple action de l'eau, à de l'acétylène pur, un kilogramme de carbure de calcium fournissant 440 litres d'acétylène ;

Considérant que, par sa teneur et sa portée, le brevet protège, en même temps que le procédé revendiqué, le carbure de calcium, dont il précise les éléments et les propriétés caractéristiques, ce produit défini constituant un résultat inséparable du mode de préparation spécialement décrit pour l'obtenir ;

Considérant qu'à l'action en contrefaçon introduite par la Compagnie des Carbures métalliques, la société de Froges et les autres appelants opposent devant la Cour :

I. Sur l'insuffisance de description :

Considérant que le rapport des experts établit que la description du brevet est suffisante pour permettre de réaliser l'invention ; que l'indication que le produit obtenu est fluide à la température à laquelle il se forme, jointe aux proportions de 56 de chaux et de 36 de carbone, suffit à un homme de l'art pour déterminer le courant à employer et le temps de chauffe par rapport à la masse à traiter et cela d'une façon méthodique ; que les experts constatent que les essais faits, suivant les proportions des corps composants indiquées au brevet, avec le courant et pendant le temps de chauffe appropriés, ont

toujours donné, au refroidissement, un produit cristallisé après fusion composé presque exclusivement de carbure de calcium, c'est-à-dire ne contenant que quelques traces de chaux et de carbone libres par rapport à la masse totale de carbure produit.

II. Sur le défaut de nouveauté :

Considérant que le carbure de calcium, connu dès 1862 par les travaux de Wœhler comme ayant la propriété de dégager de l'acétylène, et dont le chimiste Beilstein n'avait fixé la formule théorique CaC^2 que dans son traité paru en 1881, n'avait été recueilli, avant l'emploi du four électrique pour sa fabrication, qu'à l'état amorphe et d'extrême division ; qu'obtenu à l'aide de procédés chimiques de réductions difficiles et coûteux, par petits échantillons, ne dégageant sous cette forme qu'une quantité d'acétylène minime et variable par rapport au poids des matières sans cohésion, avec lesquelles il se trouvait mélangé, ce carbure de calcium ne pouvait être considéré jusqu'alors que comme un produit de laboratoire sans utilisation industrielle ;

Considérant que devant la Cour le débat porte sur le défaut de nouveauté du procédé et sur l'antériorité Moissan, dans lesquelles seulement il était possible de signaler l'emploi du four électrique pour la production du carbure de calcium ;

A. — Antériorité Willson :

Considérant que la patente américaine n° 492377 demandée le 9 août 1892, délivrée le 21 février 1893, a pour objet, d'après son titre, la réduction électrique des composés métalliques et vise d'une façon toute particulière la fabrication de l'aluminium ;

Considérant que le texte de la patente et des cinq revendications qui l'accompagnent démontre que Willson a cherché surtout à empêcher la formation du composé métallique fondu, contrairement à ce que recherche et obtient Bullier ; que la préoccupation de l'inventeur est, en effet, de vaincre les difficultés pratiques résultant de la présence dans le four d'un bain fondu du minerai ou composé en traitement pendant tout le temps durant lequel il est soumis à la chaleur continue de l'arc électrique, et cela, spécialement parce que l'ébullition d'un bain fondu d'alumine dans un four électrique du genre Willson produit à des intervalles fréquents et irréguliers des éclaboussures, des projections et des écumes venant au contact de l'arc et amenant ainsi des courts circuits qui produisent des perturbations dans le matériel générateur du courant et rendent la marche de l'opération extrêmement irrégulière et dangereuse ;

Considérant que le procédé recommandé par Wilson pour la réduction des oxydes est basé uniquement sur l'emploi d'une proportion de carbone subdivisé ou pulvérisé en excès, telle que la fusion soit rendue impossible ; que ce mode d'opérer constitue un procédé complètement opposé à celui décrit par Bullier ;

Considérant d'ailleurs que les expériences faites par les experts font connaître qu'un bain de chaux fondue ne se comporte pas de la même façon qu'un bain d'alumine fondue ; que dans le cas de chaux fondue, on se trouve en présence d'une fusion tranquille ; que les points de fusion de la chaux et du *carbure de calcium étant très voisins, il n'est pas nécessaire pour la réduction de la chaux de recourir* au moyen modérateur indiqué par Willson en vue de la réduction de l'alumine ; que, dans ces conditions, l'objet principal du procédé de Willson relatif à la fabrication de l'alumine apparaît comme sans application pour la formation du carbure de calcium à la température du four électrique ;

Considérant que cependant au cours des longs développements qu'il donne dans sa patente, Willson a inséré cette brève mention : « J'ai déjà employé mon procédé pour réduire l'oxyde de calcium et produire du carbure de calcium » ; qu'on n'y trouve, du reste, aucune description ni du produit, ni du procédé spécialement employé pour l'obtenir ;

Mais considérant, qu'en admettant que la teneur de la patente, dans laquelle il n'est fait mention que de la production de l'aluminium, autorise pour arriver à obtenir du carbure de calcium la substitition de la chaux à l'alumine, les experts ont constaté qu'en opérant exactement avec les proportions de carbone nécessaires pour éviter la fusion du produit on n'obtient qu'une masse frittée, charbonneuse et friable ; que même, en opérant dans des conditions plus favorables, après fusion préalable de la chaux avec adjonction ultérieure de carbone en quantité telle que, conformément à l'esprit et au texte de la patente, la fusion soit supprimée, on n'obtient encore qu'un produit final composé en majeure partie de carbure fritté, d'un peu de carbone cristallisé, dissous dans un excès de carbone et de chaux cristallisée, le tout formant un aggloméral qui n'a rien de commun avec le produit industriel défini par Bullier ;

Considérant que les indications fournies par Willson lui-même dans les patentes qu'il a demandées postérieurement dans divers pays, sont inconciliables avec la prétention d'opposer, comme antériorité, la mention insuffisante de la patente de 1892 ; qu'elles font, au contraire, clairement ressortir la nouveauté du produit breveté par Bullier ;

Considérant que Willson, en effet, a obtenu aux Etats-Unis une seconde patente qui a été délivrée le 12 septembre 1896, sous le titre : « Procédé de production de composés de calcium » ; que dans le texte primitif de la demande, formée le 14 mars 1893, qui a subi en cours d'instance les modifications et additions qu'autorise la législation américaine, Willson déclare qu'il a été incapable jusqu'ici de déterminer la nature exacte de cette nouvelle substance, que le gaz dégagé par l'action de l'eau est apparemment un hydrogène carburé C^2H^4 seul ou mélangé avec de l'hydrogène carboné CH^4 : que ce n'est que postérieurement au brevet Bullier que Willson a indiqué la formule du carbure formé comme étant CaC^2 et la formule du gaz formé par l'action de l'eau comme celle de l'acétylène, C^2H^2, et qu'il a introduit dans sa patente la désignation de la proportion de chaux et de carbone à employer ;

Considérant que dans une patente, demandée au Canada le 24 août 1894, après le brevet Bullier, délivrée le 8 janvier 1896 pour : « Perfectionnement dans les carbures métalliques et la fabrication de

ceux-ci », Wilson déclare avoir inventé un nouveau produit commercial, lequel est un composé de calcium et de charbon, notamment le carbure de calcium sous une forme cristalline solidifiée ; qu'il suppose que la formule du carbure de calcium est CaC^2, en spécifiant que le carbure de calcium produit jusqu'à ce jour par réduction chimique se trouvait sous la forme d'une poudre amorphe ou d'une matière non agglomérée ;

Considérant que Wilson reproduit la même indication dans un brevet allemand demandé le 4 février 1895 où, signalant l'importance industrielle du carbure de calcium à l'état de masse homogène distinctement cristallisée, il dit même que : « jusqu'à ce jour il n'a été obtenu que sous une forme amorphe » ;

Considérant que les attestations versées aux débats sous la forme d'affidavits régulièrement reçus, conformément aux lois anglaises et américaines, contiennent des contradictions et ne sont pas suffisamment précis et concordants pour établir la preuve que Wilson avait, dès 1892, contrairement aux textes de ses patentes postérieures, réussi à fabriquer des quantités importantes de carbure de calcium cristallisé.

B. — Antériorité Moissan :

Considérant que, dans une communication faite le 12 décembre 1892 à l'Académie des sciences, ayant pour objet la description d'un nouveau four électrique, M. Moissan relate que : « Si la température atteint 3 000°, la matière même du four, la chaux vive, fond et coule comme de l'eau ; à cette même température le charbon réduit avec rapidité l'oxyde de calcium et le métal se dégage avec abondance ; il s'unit avec facilité aux charbons des électrodes pour former un carbure de calcium liquide au rouge, qu'il est facile de recueillir » ; que dans une seconde communication faite le même jour, ayant pour objet l'action d'une haute température sur les oxydes métalliques, M. Moissan constate, en ce qui concerne l'oxyde de calcium, que l'on arrive à la fusion complète avec recristallisation confuse de la masse fondue avec un arc fournissant 350 ampères et 70 volts ; que dans ces conditions les deux briques de chaux vive se soudent et l'expérience se limite par la fusion de la matière qui constitue le four ;

Considérant qu'en présence des écrits émanant de M. Moissan lui-même, versés aux débats, on ne peut admettre que ces communications constituent une antériorité opposable à Bullier ;

Que M. Moissan a écrit, en effet :

1° A la date du 16 novembre 1897 : « Cette matière se formant par l'action des vapeurs de calcium et d'oxyde de calcium, qui sortaient abondamment du four, sur la partie des électrodes qui se trouvait à l'extérieur, il ne m'était pas démontré que l'azote de l'air n'intervînt pas dans sa composition. L'analyse de cette substance n'ayant pas été faite, il était impossible jusqu'à ma note du 5 mars 1894 de savoir ni quelles étaient ses propriétés, ni quelle était sa composition » ;

2° A la date du 23 juillet 1898 : « Je n'ai jamais montré... un échantillon de 3 kilogrammes de carbure de calcium préparé d'après la publication de 1892 pour cette bonne raison que si j'avais obtenu le carbure de calcium à cette époque je l'aurais publié la même année ; »

3° Enfin au mois d'août 1898 : « J'ai pu répéter à volonté dans un four en chaux vive le phénomène des gouttelettes fondues sur les électrodes, ces gouttelettes fondent à une température plus basse que celle de carbure de calcium... ces gouttelettes sont donc très impures, leur point de fusion est inférieur à celui du carbure de calcium. Si j'ai parlé de cette matière, dès ma première publication sur le four électrique, c'était pour me réserver la priorité de cette étude ; »

Considérant que de ces explications ultérieurement fournies par le savant observateur, notamment des termes significatifs de ses lettres des 23 juillet et août 1898, il résulte que M. Moissan n'avait pas obtenu, en 1892, la formation à l'état de fusion, du carbure de calcium lequel n'est pas liquide au rouge ; qu'elles concordent avec les constations des experts qui, après avoir renouvelé l'expérience, affirment dans leur rapport qu'il ne se produit pas de carbure de calcium CaC^2 dans le four ; qu'il se produit des réactions accidentelles hors de la chambre de réaction proprement dite ; que le carbure de calcium obtenu sous la forme d'une petite gaine qu'il est facile de détacher en râclant les électrodes lorsque le courant est interrompu et que le four se refroidit, ne peut être recueilli qu'en très faible quantité, à l'état de véritable poussière de carbone recélant dans ses pores du carbure de calcium à l'état divisé ; que ce produit ne peut être en aucune façon assimilé à la masse cristalline obtenue par Bullier, après fusion et presque exclusivement composée de carbure de calcium CaC^2 ;

Considérant d'ailleurs qu'il faut relever que M. Moissan n'avait signalé dans sa communication que la fusion de l'oxyde de calcium à la chaleur du four électrique ; qu'il n'avait pas introduit dans le four un mélange préalable de chaux et de carbone dans des proportions déterminées ; que le seul procédé qui pourrait, en conséquence, résulter de la connaissance de la réaction produite uniquement par le contact des vapeurs de calcium avec le carbone des électrodes, qui dans le dispositif de l'expérience ne sont pas en contact avec la masse en fusion, serait caractérisé par le contact du carbone avec des vapeurs de calcium ; que ce procédé découlant d'un accident de laboratoire, ne serait pas industriel ; qu'il est, en tout cas, complètement différent de celui de Bullier, fondé sur le contact du carbone avec un bain de chaux fondue ;

Considérant que ce n'est que dans une communication faite à la date du 5 mars 1894, après la prise du brevet Bullier, que M. Moissan a fait connaître la « Préparation au four électrique d'un carbure de calcium cristallisé » et « les propriétés de ce nouveau corps » ;

III. Brèvetabilité.

A. — Produit :

Considérant qu'il résulte des documents de la cause et notamment du rapport des experts que Bullier a, le premier, isolé un carbure de calcium caractérisé par sa fluidité à la température à laquelle il s'est

formé, se présentant après refroidissement sous l'aspect d'une masse cristallisée, par là même compacte et homogène, industriellement pure, puisqu'en raison de la proportion déterminée des corps composants dont elle ne retient que les impuretés, elle est presque exclusivement composée de carbure de calcium, défini répondant à la formule CaC^2, sans adjonction appréciable de carbone en excès ou de chaux libre, toute la chaux étant entrée en combinaison ; que le carbure de calcium cristallisé a la propriété particulière de dégager, au simple contact de l'eau, une quantité considérable et fixe, par rapport à son poids, de gaz acétylène pur, que le brevet évalue par erreur à 440 litres par kilogramme, le calcul théorique donnant 345 litres et la pratique commerciale 300 litres environ ;

Considérant que Bullier a créé ainsi un véritable produit nouveau dont le caractère industriel s'est affirmé par les progrès incontestables que la fabrication en quantités considérables du carbure de calcium, par l'emploi des procédés électro-chimiques, a permis de réaliser dans la production à bon marché du gaz acétylène destiné à l'éclairage, dont la préparation était, avant cette découverte, particulièrement pénible ; que cette remarquable conséquence de l'invention était d'ailleurs expressément prévue par Bullier, qui, selon les expressions mêmes du brevet, fournissait cette indication sur l'acétylène « pour bien faire saisir l'importance industrielle et la portée pratique du procédé de préparation des carbures des métaux alcalino-terreux » ;

B. — Procédé :

Considérant que le procédé décrit par Bullier pour obtenir le carbure de calcium cristallisé consiste essentiellement :

1° A chauffer au four électrique un mélange préalable des corps composants, le carbone et la chaux associés selon la formule des poids atomiques ;

2° A élever la température jusqu'au degré auquel se forme à l'état liquide le produit résultant de la réaction dans laquelle le carbone se combine avec le calcium de la chaux, abandonnant par refroidissement une masse cristalline de couleur foncée, qui est le carbure de calcium revendiqué par Bullier ;

Considérant que les expériences faites par les experts leur ont permis de mettre en évidence ce fait qu'en suivant le procédé décrit par le brevet on obtenait du premier coup le maximum de rendement en produit cristallisé après fusion et composé presque exclusivement de carbure de calcium CaC^2 ; que les experts font connaître dans leur rapport qu'étant donnée la nature des corps composants : la chaux très peu fusible et mauvaise conductrice de la chaleur, le carbone infusible par lui-même, mais relativement bon conducteur de la chaleur, la connaissance de la formule théorique CaC^2, correspondant à 56 parties de chaux et 36 parties de carbone ne permettait pas *a priori* de s'arrêter à ces proportions résultant des équivalents ; que l'obtention à l'état de fluidité d'un produit nécessite souvent l'emploi d'un des composants en excès ;

Considérant qu'en combinant dans son procédé l'emploi de proportions judicieusement établies des corps composants et de l'élévation de la température qui permet d'atteindre le four électrique pour assurer ainsi à la fois la formation du carbure de calcium à l'état liquide et le maximum de rendement du produit à l'état cristallisé, Bullier a fait une application nouvelle dans cette fabrication, et par conséquent brevetable, *de moyens connus pour l'obtention d'un résultat industriel.*

Sur la contrefaçon :

A. — Produit :

Considérant que, depuis le mois d'août 1895, jusqu'au mois d'avril 1901, la Société Electro-Métallurgique a fabriqué dans son usine de Froges et livré au commerce du carbure de calcium ; qu'il résulte d'une analyse versée par elle-même aux débats qu'en 1896, le carbure de calcium sortant de ses usines produisait 305 litres d'acétylène par kilogramme ; qu'il était donc livré à un état de pureté industrielle impliquant la formation à l'état fondu et cristallisé qui caractérise le produit Bullier et en dehors duquel ce rendement ne peut être obtenu ; qu'à la séance du 5 juillet 1899, sur question des experts, il a été reconnu que le produit saisi était bien du carbure de calcium cristallisé ; que ces constatations suffisent à établir que la Société de Froges a contrefait le produit nouveau valablement breveté par Bullier ;

Considérant qu'il est établi par les procès-verbaux de saisie et non dénié au nom de ces appelants, que la Société générale d'éclairage et de chauffage par le gaz acétylène, la Société Continentale pour l'éclairage par l'acétylène, Baudrier et Cuinat ont vendu sciemment les produits contrefaits, fabriqués par l'usine de Froges ou en ont fait un usage commercial ; que l'action introduite par la Société des carbures métalliques est également bien fondée à leur égard ;

B. — Procédé :

Considérant que la Société de Froges prétend que, pour obtenir à l'aide du four électrique du carbure de calcium cristallisé, il n'est pas nécessaire de se conformer aux proportions formulées dans le brevet pour le mélange des corps composants ; qu'elle fait observer que les experts relatent eux-mêmes dans leur rapport que par de nombreuses expériences, ils sont arrivés à établir que lorsqu'on chauffe au four électrique, avec un courant et un temps convenables, un mélange de chaux et de carbone, quelles que soient les proportions, on obtient toujours du carbure de calcium ; qu'à l'appui de ce moyen de défense la Société a produit à l'expertise deux échantillons qu'elle a déclaré avoir obtenus en introduisant pour le mélange des corps composants la chaux en excès dans des proportions qu'elle a indiquées et que les experts ont tenu pour exactes ;

Mais considérant tout d'abord que la différence du procédé ne légitimerait pas la contrefaçon du produit ; qu'au surplus, si les experts ont, en effet, reconnu que l'on obtenait toujours du carbure de calcium quelles que soient les proportions de carbone et de chaux introduites dans le four électrique, ils ont en même temps constaté que le carbure se présentait tantôt à l'état amorphe, tantôt à l'état cristallisé, suivant les proportions adoptées et l'état de fluidité obtenue ; qu'ils ont trouvé que pour

obtenir le produit cristallisé et composé presque exclusivement de carbure de calcium CaC^2, il est toujours nécessaire de demeurer dans des proportions voisines de celles indiquées au brevet ; que si l'on s'éloigne de ces proportions, par exemple, en augmentant sensiblement la teneur en carbone, la fusion devient beaucoup plus difficile et le produit obtenu est fritté et amorphe ; que lorsqu'on augmente, au contraire, la proportion de chaux on constate que le produit obtenu est formé par un mélange homogène constitué par de la chaux qui a dissous le carbure et cristallisé avec lui, sans qu'il soit possible de séparer les deux corps ; qu'il est exact seulement, que Bullier lui-même, postérieurement à son brevet, dans une communication faite le 31 juillet 1896 au Congrès international de chimie, a remarqué qu'un léger excès de chaux, jouant le rôle de fondant, facilite la réaction et fait connaître qu'il employait 66 parties de chaux vive réelle (au lieu de 56 indiquées par les équivalents) et 36 parties de carbone réel ;

Considérant que l'analyse des deux échantillons produits par la Société de Froges a permis de constater que l'un de ces échantillons, pour la composition duquel on avait introduit dans le four 29 °/₀ de chaux en excès, contenait encore 21 °/₀ de chaux libre, resté dans le produit ; qu'il ne correspondait pas, par conséquent, au produit industriel livré au commerce par la Société ; que l'autre, au contraire, pour lequel on avait introduit seulement 14 °/₀ de chaux en excès ne contenait plus de chaux libre ; que les experts ont reconnu que, pour obtenir dans ces conditions l'état de pureté industrielle, on était arrivé à « affiner », en quelque sorte, le produit en maintenant la chauffe, jusqu'à ce que la chaux introduite en excès se fût pour partie combinée avec le carbone des électrodes et du creuset ;

Considérant que ce mode de procéder contiendrait encore l'appropriation de l'élément caractéristique de l'invention de Bullier, à savoir : la formation à l'état liquide du carbure de calcium à l'aide de l'élévation de la température du four électrique ; que l'adjonction d'un excès de chaux qui ne peut dépasser certaines limites et la nécessité qu'elle entraîne de prolonger la durée de l'opération pour l'éliminer, en revenant ainsi par un mode détourné aux proportions normales, ne constituerait une différence assez notable avec un des deux éléments indiqués par Bullier, le mélange des corps composants dans la proportion des poids atomiques, pour rendre licite un procédé qui ne comporterait en réalité que l'emploi déguisé de l'ensemble des deux moyens, dont la combinaison nouvelle a été valablement brevetée ;

Considérant d'ailleurs qu'il est suffisamment établi par les documents de la cause, qu'en fait, la Société de Froges n'employait pas pour la fabrication du carbure de calcium cristallisé d'autres proportions que celles indiquées au brevet ; qu'en effet, comme le relève le jugement, le rapport des experts, dont les mentions font foi jusqu'à inscription de faux, constate qu'à la séance du 5 juillet 1899, le conseil technique de la Société de Froges, assisté de l'avoué, tout en contestant l'invention, a fait la déclaration suivante : « La Société de Froges a pris le four Héroult qui lui servait à fabriquer de l'aluminium, elle y a mis de la chaux et du charbon dans la proportion des équivalents et a fait passer le courant électrique dans des conditions particulières de force électromotrice et d'une intensité qui ne sont pas indiquées au brevet Bullier » ; que cette mention est, au reste, en complète concordance avec les développements contenus dans les deux dires antérieurement déposés au nom de la Société et signés de son avoué, dont les dernières conclusions affirment que : « La Société de Froges a usé d'un droit légitime en employant les fours électriques de son usine à la fabrication du carbure de calcium cristallisé d'après les données de la science et les indications des devanciers de M. Bullier » : qne ce système de défense consistant uniquement à discuter la validité du brevet impliquent nécessairement que la Société appelante ne pouvait méconnaître que son procédé, aussi bien que son produit, étaient identiques à ceux de Bullier ;

Considérant que vainement enfin, pour écarter tout reproche de contrefaçon tant du produit que du procédé, la Société de Froges soutient que, connaissant par les travaux allemands l'existence et la formule théorique du carbure de calcium CaC^2, instruite par la communication de M. Moissan en 1892 de la fusibilité de la chaux à la chaleur du four électrique, il lui était parfaitement loisible, sans rien emprunter au brevet Bullier, d'introduire le mélange correspondant à la théorie de 56 parties de chaux et de 36 parties de carbone dans le four électrique Héroult, installé dans ses usines depuis 1887, et d'obtenir ainsi, fatalement par la seule résultante des lois de la formation des corps suivant la formule des poids atomiques et de la cristallisation après refroidissement de tout corps entré en fusion, le carbure de calcium cristallisé ; qu'à la combinaison de ces éléments connus isolément, dont elle ne s'est avisée qu'après Bullier, la Société de Froges, pour obtenir du carbure de calcium cristallisé industriellement pur, a dû encore ajouter l'état de fluidité du produit à la température à laquelle il se forme, combiné avec l'emploi de proportions convenables pour le mélange préalable des corps composants, élément nouveau qui n'était signalé ni dans la communication de M. Moissan, ni dans la patente de Willson ; qu'elle n'a donc fait ainsi que reproduire, au mois d'août 1895, l'invention ci-dessus décrite, en contrefaisant à la fois le produit et le procédé couverts par la protection du brevet valablement pris le 9 février 1894 ;

Adoptant au surplus les motifs non contraires des premiers juges ;

Par ces motifs,

Déclare les appelants mal fondés dans toutes leurs demandes, fins et conclusions tant principales que subsidiaires,

Les en déboute ;

Confirme le jugement dont est appel ;

Ordonne qu'il sortira son plein et entier effet ;

Condamne les appelants à l'amende et aux dépens de leur appel.

Plaidants : Me POINCARÉ, avocat, pour la Société électro-métallurgique de Froges, la Société générale pour la vente des appareils d'éclairage et de chauffage par le gaz acétylène (système Trouvé), Baudrier, Cuinat et Dreyfus ; Me POUILLET, avocat, pour la Société des carbures métalliques ; Min. publ. : Me TROUARD-RIOLLE, av. gén., concl. conf.

ESSAIS SUR LES VERNIS

Par **M. A. Tixier.**

La plupart des industries ont subi depuis un quart de siècle des progrès empreints d'un véritable caractère méthodique et scientifique.

L'industrie des vernis, malgré son importance, est restée presque stationnaire ; elle apparaît encore empirique, régie par l'esprit de routine et un amoncellement de formules à l'établissement desquelles aucune loi n'a présidé jusqu'à présent.

D'ailleurs l'histoire chimique et physique de la plupart des matières premières employées dans cette industrie est dans l'enfance et ne permet même pas actuellement l'identification certaine de ces substances.

Les essais que nous poursuivons depuis plusieurs années dans cette partie, et les nombreux faits observés nous ont conduit à formuler une règle qui paraît présider à l'insu même des techniciens à l'élaboration des vernis de bonne qualité. Nous désignerons cette règle sous le nom de « Loi des solvants limites. »

Considérons une substance C soluble dans un *solvant* S, et insoluble dans un liquide I que nous appellerons *insolvant*. Si nous dissolvons une quantité c de C dans un poids s de solvant, on peut, dans cette solution, ajouter une certaine quantité i d'insolvant avant que ne se produise une séparation de C qui s'annonce par un trouble persistant. On constate que i dépend de la nature de S et de sa proportion, de la nature de C, de la température, mais qu'il est indépendant dans de grandes limites du poids c de C.

Le rapport $\frac{s}{s+i} = k$ représente le solvant limite SI par rapport à C. La loi se formulera donc ainsi.

Pour toute substance soluble dans un liquide et insoluble dans un autre qui lui est miscible en toutes proportions, il existe un mélange limite renfermant une quantité minimum de solvant nécessaire pour maintenir la substance en solution. Au-dessous de cette proportion il y a séparation du corps dissous et d'autant plus complète que la proportion d'insolvant augmente davantage.

Toute l'industrie des vernis repose sur cette loi et son interprétation judicieuse.

C est représenté par des gommes, des résines, des baumes, des cires, des goudrons, etc.

S et I sont constitués par les substances solides ou liquides, fixes ou volatiles, huiles, essences, alcool, benzine, éthers, etc., et toutes ces substances se rangent comme solvants ou insolvants suivant la nature de C.

Ces considérations nouvelles permettent d'établir une classification des vernis plus rationnelle que celle admise jusqu'à présent.

Tous les vernis peuvent se ranger en deux grandes familles que nous dénommerons ainsi :

1. Vernis parfaits répondant à l'expression C + S
2. Vernis imparfaits répondant à l'expression C + S + I

Chacune de ces familles se subdivise à son tour en :

Vernis volatils
Vernis demi-fixes.

Dans les vernis volatils I n'entre pas en principe dans la composition de l'enduit sec qui est seulement constitué par C, C + S ou C + $\frac{S}{n}$ une partie de S pouvant s'évaporer durant la dessication.

Dans les vernis demi-fixes une partie de I contribue avec C, C + S ou C + $\frac{S}{n}$ à la formation de l'enduit sec. Dans les vernis demi-fixes sont compris les vernis gras caractérisés par la présence d'huiles fixes saponifiables, ou d'acides gras qui en dérivent. Nous appellerons demi-fixes non gras les vernis renfermant comme I des huiles non saponifiables, minérales, houille, résine, etc.

Tous les vernis pourront donc se ranger dans le tableau classificateur suivant :

Vernis	parfaits C + S	Volatils		à l'alcool
	imparfaits C + S + I	Demi-fixes	gras. . .	à l'éther
			non gras .	à benzine
				à essence,
				etc., etc.

Vernis parfaits. — Qu'il s'agisse de vernis volatils ou demi-fixes, dans les vernis parfaits C est soluble en toutes proportions dans S, la préparation des vernis de ce type n'offre aucune difficulté ; comme prototypes de ces vernis nous citerons ceux à base de :

Colophane alcool.
Colophane essence de térébenthine.
Résinates essence.
Colophane ou résinates, huiles et essence.

Vernis imparfaits. — Ces vernis qui sont de beaucoup les plus importants comprennent tous ceux à base de copals.

On désigne sous le nom générique de copals toute une série de gommes dont beaucoup sont remarquables par leur beauté et malheureusement par l'impossibilité dans laquelle on a été jusqu'à présent d'en tirer parti, par suite de leur insolubilité dans tous les liquides fixes ou volatils, utilisables dans l'industrie des vernis.

Les vernis à base de copals répondent essentiellement à la formule C + S + I.

Jusqu'à présent on ne connaissait pas de substance capable de jouer le rôle de S, et la technique des vernis a consisté jusqu'à nos jours à former S aux dépens de la gomme par l'action de la chaleur. C'est ce qui s'appelle « rendre la gomme soluble par fusion préalable. » Nous reviendrons ultérieurement sur l'action de la chaleur sur les gommes.

Les copals qui sont en général insolubles ou seulement partiellement solubles dans les dissolvants usuels sont transformés par fusion ignée en une substance résinoïde soluble, dont la constitution, au point de vue de la fabrication des vernis, peut être représentée par la formule C + S, c'est-à-dire dont une partie C ne se dissout qu'à la faveur de S qui s'est formée aux dépens de la gomme. Cette transformation se fait toujours avec perte de poids sur la gomme nature initiale.

Dans tous les vernis renfermant des copals fondus, il est facile de mettre C en évidence de la façon suivante :

Le vernis est saponifié par ébullition avec une solution alcoolique de soude dans un ballon adapté à un réfrigérant, pendant la saponification l'essence est entraînée par l'alcool qui distille et qu'on renouvelle au besoin. On reprend ensuite par l'eau, on acidule par HCl qui précipite acides gras et gommes, ceux-ci séparés par décantation sont dissous dans un excès d'alcool à 85°. Il se sépare un précipité qui se rassemble en masse gommeuse. C'est la partie C du copal qui, soluble dans l'acide gras, est insoluble dans l'alcool à 85°. On constate que la gomme aussi précipitée est insoluble ou très difficilement soluble dans tous les dissolvants. Elle n'était maintenue en solution dans le vernis qu'à la faveur de S que l'alcool à 85 ne précipite pas. On ne sépare, en effet, ainsi qu'une fraction de la gomme fondue entrant dans la composition du vernis, fraction qui varie avec le degré de cuisson subie par la gomme.

Impossibilité des vernis

Nous appellerons « vernis réel » une solution qui se dessèche complètement sans que s'altère son homogénéité. Cette solution donne un enduit sec, limpide, brillant (sauf naturellement les cas spéciaux où l'on cherche à obtenir un enduit mat). C'est un bon vernis.

Nous donnerons le nom de « vernis imaginaire » à une liqueur qui, tout en ayant belle apparence, ne donne pas d'enduit homogène. La dessication en couche mince produit des modifications profondes qui rompent l'équilibre des substances dissoutes et amènent la séparation d'une partie de ces substances, nous avons là un mauvais vernis, et même pas de vernis du tout.

Les vernis imaginaires appartiennent essentiellement à la classe des vernis imparfaits.

Les considérations théoriques dont nous avons parlé plus haut permettent de prévoir quelles conditions un vernis doit remplir pour être réel.

Si nous considérons un vernis liquide imparfait, sa formule est $c + s + i$ (c s et i représentant les constituants C S et I en nature et quantités) ce vernis liquide n'est limpide que lorsque le rapport $\frac{s}{s+i}$ n'est pas inférieur à une limite qui est pour C une constante k. Le vernis ne peut être réel qu'à la condition que durant la dessication $\frac{s}{s+i}$ ne devienne pas inférieur à k, sinon il se produira une séparation de C provoquant le trouble de l'enduit. Il faut donc que S soit moins volatil que I ou qu'il forme avec C une combinaison qui le retienne de telle sorte que dans l'enduit on ait toujours $\frac{s}{s+i} \geqslant k$.

Cette considération est particulièrement grave dans le cas des vernis demi-fixes, et surtout des vernis gras dans lesquels I est partiellement constitué par des huiles fixes. On conçoit alors que la découverte d'un dissolvant direct des gommes trop volatil, ne serait d'aucun intérêt dans la fabrication de ces vernis qui sont de beaucoup les plus importants.

Les vernis dits « repoussant au gras » sont des vernis imaginaires donnant séparation d'huile pendant le séchage.

Les vernis à l'alcool dans lesquels on n'emploie pas d'alcool complètement anhydre présentent temporairement, durant leur dessication, le phénomène caractéristique des vernis imaginaires. Vers la fin du séchage, l'eau de l'alcool, qui part en dernier lieu, précipite les résines en troublant l'enduit, mais cette eau s'évapore à son tour et le vernis reprend son lustre et sa limpidité quand il est tout à fait sec.

Solvant pour copals

Nous avons rencontré dans le terpinéol le solvant idéal réunissant les conditions exigées par la loi des solvants limites, et doué en outre de caractères physiques, chimiques et organoleptiques qui permettent son application dans l'industrie des vernis.

Le prix auquel on le rencontre dans le commerce aurait pu être un obstacle à son emploi, mais nous avons réussi à l'obtenir dans des conditions qui suppriment cette difficulté.

Le terpinéol $C^{10}H^{18}O$ dérivé directement de l'essence de térébenthine en passant par la terpine, présente les caractères suivants :

Densité	0,939-0,940 à 15°
Indice de réfraction	1,48084 à 20°
Rotation	0
Point d'ébullition	218°

C'est un corps très sensible aux agents chimiques, il se déshydrate facilement en donnant diverses substances hydrocarbonées, terpinolène, terpinène, etc., qui sont sans action sur les gommes, et dans sa fabrication il faut tenir un compte rigoureux de cette sensibilité pour l'obtenir avec de bons rendements et à bas prix.

Il est remarquable par son action sur les copals, en nature tous sont complètement dissous à la condition essentielle, surtout pour les gommes dures, d'être au préalable soigneusement pulvérisées. Le succin lui-même porphyrisé est notablement dissous par le terpinéol.

Le terpinéol joue dans la fabrication des vernis d'une façon parfaite, le rôle de solvant S, car, outre sa faible volatilité réelle pourtant, il forme avec les gommes de véritables combinaisons qui conservent pendant longtemps une grande souplesse et se résinifient lentement.

C'est au terpinéol que certaines essences naturelles, telle que l'essence de cajeput, doivent leur action dissolvante sur les copals.

Les solutions de gommes dans le terpinéol comportent l'addition de substances telles que : alcool, essence de térébenthine, pétrole, benzine, huiles, etc., et pour chaque type de gomme il existe un solvant limite de terpinéol et de ces substances. Il y a donc à tenir compte de ce solvant limite dans la préparation des vernis au terpinéol.

Etude sur les gommes

L'histoire physique et chimique des gommes, et particulièrement de celles désignées sous le nom de copals est complètement à faire. L'obscurité profonde qui règne sur ce chapitre est cause de la façon déplorable dont ces produits sont traités dans l'industrie, seule la térébenthine a fait jusqu'à présent l'objet de recherches un peu approfondies, et particulièrement la colophane qui est à la gemme ce que les copals fondus ou pyrocopals sont aux gommes primitives.

L'identification des gommes employées dans l'industrie est actuellement assez difficile sauf pour quelques types bien caractérisés par leurs caractères généraux, cela tient à leur insolubilité qui ne permet pas l'action méthodique et sûre des réactifs et la détermination de diverses propriétés physiques et chimiques.

L'emploi du terpinéol nous a permis de tourner bien des difficultés et d'établir des caractères très tranchés qui permettent d'une façon sûre l'identification d'un type.

Les études que nous avons faites ont porté sur une trentaine de gommes, sur l'origine desquelles nous n'avions que leur désignation commerciale. Ce travail devra évidemment être complété par un grand nombre d'observations pour arriver à l'établissement de types d'origine certaine et de caractères constants.

Parmi les caractères des gommes nous avons observé : la couleur, la grosseur des morceaux, leur aspect, leur forme, leur odeur, leur friabilité, la nature de la poudre qui est tantôt sableuse et sèche pour les gommes dures, tantôt poisseuse et agglutinante pour les gommes tendres ou demi-dures, la densité, le pouvoir rotatoire, l'acidité, l'indice de saponification, le chiffre d'éther, le solvant limite terpinéol-toluène et l'action de la chaleur.

Aspect des copals. — Ces substances se présentent en fragments de grosseurs très variées, tantôt anguleux, tantôt arrondis comme des cailloux roulés, elles sont opaques, opalines, laiteuses, translucides ou parfaitement transparentes, jaunes allant du brun à l'ambré, pâle et même parfois incolores et limpides comme du cristal ; quelques beaux échantillons offrent souvent un dichroïsme jaune-bleu.

Toutes les gommes sont sensibles à la lumière qui les jaunit superficiellement ; ce caractère est surtout manifeste sur les gommes pulvérisées dont toutes les parties frappées par la lumière deviennent jaunes, tandis que celles qui sont protégées restent parfaitement blanches. Cette action doit être intéressante à élucider, car la gomme doit être profondément modifiée.

En général, les gommes dures sont inodores, les gommes demi-dures et tendres ont des odeurs variées parfois agréables que le broyage met surtout en évidence.

La façon dont les gommes se comportent sous le pilon est une bonne indication de leur dureté ; plus la gomme est dure plus son broyage est facile et sa poudre sableuse et sèche ; les gommes tendres s'écrasent facilement, mais la poudre s'agglutine volontiers, s'attache aux objets et colle les doigts. On rencontre dans certaines gommes demi-dures et tendres des parties molles poisseuses très odorantes (Kauri Niger).

Densité. — On prend la densité par la méthode du flacon en choisissant des fragments bien homogènes et transparents autant que possible, car il arrive souvent que les morceaux opaques d'aspect terreux renferment des gaz occlus et flottent sur l'eau. Cette densité varie de 1,020 à 1,100 en général, elle ne paraît pas avoir de rapport avec la dureté des gommes.

Action sur la lumière polarisée. — Toutes les gommes devient le plan de polarisation de la lumière ; leur solubilité dans le terpinéol inactif a permis de déterminer leur pouvoir rotatoire. 10 grammes de gomme pulvérisée sont introduits dans un ballon jaugé de 100 centimètres cubes, avec 25 centimètres cubes de terpinéol ; on laisse s'effectuer la dissolution en agitant fréquemment et chauffant au bain-marie. Cette opération est parfois assez longue pour les gommes dures, quand la solution est effectuée on complète le volume à 100 centimètres cubes avec du toluène ; on filtre et on examine au polarimètre au tube de 20 centimètres. Le résultat trouvé multiplié par 10 et par la densité de la gomme donne le pouvoir rotatoire de celle-ci.

Acidité. — Quelques expérimentateurs ont cherché à déterminer l'acidité des gommes, entre autres Williams (*Moniteur scientifique*, 1889, p. 550) ; les nombres obtenus sont trop faibles pour deux raisons :

1° L'insolubilité partielle ou totale des gommes dans l'alcool ne permet à la potasse alcoolique d'agir que sur la partie dissoute, et 2° le savon qui se forme et qui est insoluble dans l'alcool fort se précipite sur la partie non attaquée et arrête l'action ultérieure de l'alcali.

Les acidités ont été déterminées par l'intermédiaire du terpinéol neutre de la façon suivante :

On introduit 1 gramme de gomme pulvérisée dans un petit matras, avec 10 centimètres cubes de terpinéol bien neutre ; on facilite la dissolution en remuant et en chauffant avec précaution ; on ajoute 10 centimètres cubes d'alcool à 95, quelques gouttes de teinture de phtaléine, et KOH alcoolique N/5 jusqu'à virage. Il se produit, au fur et à mesure de la neutralisation, un précipité de savon insoluble dans le terpinéol et l'alcool, et qui emprisonne un peu de solution de gomme. Ce précipité prend l'apparence soit de flocons, soit d'une masse gommeuse adhérente aux parois du matras. On ajoute alors 8 à 10 centimètres cubes d'eau distillée ; on chauffe avec précaution en remuant, le savon se dissout complètement sans séparation de terpinéol si on n'a pas mis trop d'eau ; souvent la teinte rose du virage disparaît, on la ramène par la potasse alcoolique. De cette façon on obtient des résultats très concordants.

Si le terpinéol était un peu acide par suite d'un commencement de résinification, on ferait la correction de cette acidité.

Indice de saponification. — L'indice de saponification ne peut pas être déterminé en présence du terpinéol, à cause de l'action lente exercée par la potasse alcoolique en excès sur ce corps, action qui fausse les résultats. Dans les conditions opératoires de la détermination de l'acidité, elle est insensible, mais elle devient très appréciable dans celles de la prise de l'indice de saponification. D'ailleurs, l'emploi immédiat d'un assez grand excès d'alcali rend inutile l'intervention d'un solvant spécial.

On fait bouillir à reflux, pendant une demi-heure, 1 gramme de gomme pulvérisée avec 10 centimètres cubes d'alcool à 95, et 10 centimètres cubes de KOH alcoolique N/5. On ajoute ensuite 10 centimètres cubes d'eau, on chauffe encore un peu pour dissoudre le savon ; on ajoute de la phtaléine et on titre l'excès d'alcali par SO^4H^2 N/10.

Chiffre d'acide. — Ce nombre est donné par le rapport $\frac{\text{acidité}}{\text{indice}}$.

Chiffre d'éther. — C'est la différence 1. — Chiffre d'acide ou $\frac{\text{indice-acidité}}{\text{indice}}$.

D'une façon générale les copals ont un chiffre d'éther très faible. Si faible même que dans la plupart des cas, ce chiffre peut tenir seulement à la différence des méthodes de détermination de l'acidité et de l'indice, les gommes se comportent comme des acides ou des mélanges d'acides ne renfermant pas ou très peu d'éthers saponifiables. Elles sont d'ailleurs facilement dissoutes par les lessives alcalines faibles d'où les acides les reprécipitent ; les lessives concentrées les attaquent mal par suite de l'insolubilité dans ces lessives du savon produit qui forme vernis protecteur à la surface de la gomme.

Solubilité des gommes. — Les gommes sont partiellement solubles dans un grand nombre de liquides. M. Coffignier a publié dans le *Bulletin de la Société chimique* de juin 1903, p. 551, un petit travail montrant l'action de divers dissolvants sur les deux gommes Zanzibar et Madagascar.

Parmi les corps qui ont l'action dissolvante la plus prononcée, nous citerons les amines aromatiques : Aniline, diméthylaniline, phénylhydrazine, dont l'action peut s'expliquer par le caractère acide des gommes, l'alcool caprylique, certaines huiles de résine et de copals surtout à chaud, le terpinéol et certaines essences oxygénées, les acides gras, oléique, stéarique, etc.

Les meilleurs dissolvants des gommes paraissent appartenir soit aux alcalis, soit aux dérivés oxygénés des carbures renfermant le groupe tertiaire COH.

Solvant-limite. Terpinéol toluène. — La détermination de ce solvant est très intéressante, car elle donne une idée de ce que sera ce que l'on appelle dans le métier la « facilité du travail de la gomme ». Nous reviendrons sur ce sujet dans l'étude de l'action de la chaleur.

Le solvant-limite terpinéol toluène a été déterminé avec la solution qui a servi à la détermination du pouvoir rotatoire.

On en prend 5 ou 10 centimètres cubes et verse avec une burette du toluène en agitant constamment jusqu'à apparition d'un louche persistant. Ce point est très net, et constitue un véritable caractère analytique. A ce moment, la gomme ne se sépare pas encore, mais si on continue à ajouter du toluène, le trouble augmente, puis il se sépare bientôt des flocons qui se réunissent après l'agitateur ou contre les parois du verre en une masse gommeuse élastique qui entraîne du terpinéol.

On doit, pour ces essais, employer du terpinéol anhydre. Le terpinéol peut dissoudre environ 4 % d'eau, si on l'employait humide, le louche pourrait être dû à la séparation de l'eau sous l'action de l'hydrocarbure.

Du volume de toluène ajouté, on calcul le terpinéol % contenu dans le solvant-limite.

Action de la chaleur sur les gommes

Ce chapitre de l'histoire des gommes est très important. Les renseignements que l'on trouve à ce sujet dans les ouvrages sont obscurs et difficiles à corroborer.

D'ailleurs l'action de la chaleur sur les gommes est assez délicate à définir avec précision. Elle doit être envisagée sous le double point de vue physique et chimique. En réalité, l'action de la chaleur sur les copals est surtout d'ordre chimique, car pour la plupart d'entre eux le changement d'état physique est accompagné de modifications profondes, même à des températures relativement basses.

Pour étudier l'action de la chaleur sur les gommes on se sert du bloc Maquenne. Si sur cet appareil on soumet à l'action *d'une température s'élevant graduellement* une petite quantité de gomme pulvérisée, on constate qu'il arrive un moment où la prise d'essai perd son caractère de poudre, elle s'agglutine et souvent la surface de la matière se conglomère en petites sphérules brillantes. Ce premier point qui est à noter, indique un changement d'état ; il est d'une assez grande netteté : on pourrait l'appeler judicieusement point de ramollissement ou point de soudure de la gomme.

Si on continue à chauffer, la matière perd son opacité, devient peu à peu transparente, et, finalement, laisse apercevoir distinctement le fond de la cupule, elle est alors pâteuse et s'étire en fils ; on note ce deuxième point. Il est bon, à partir de cet instant, de recouvrir l'essai d'une lame de verre, les cupules de bloc doivent d'ailleurs être assez profondes, la forme hémisphérique convient bien. En continuant à chauffer, il se dégage des produits volatils, et l'essai perd sa transparence en moussant. On note ce 3e point.

Quelques gommes ne moussent pas et se liquéfient complètement en une gouttelette limpide mouillant les parois de la cupule, mais la plupart d'entre elles dégagent constamment des produits volatils dont la production empêche de noter avec précision le point de liquéfaction parfaite.

La fusion technique des gommes, c'est-à-dire la température de la gomme fondant en grande masse est assez élevée même pour les gommes tendres, elle varie entre 210 et 320, suivant la gomme et aussi la conduite de l'opération.

Si, au lieu d'élever progressivement la température d'une prise d'essai de gomme pulvérisée, on projette la poudre sur une lame métallique préalablement chauffée, on constate que la gomme ainsi saisie fond, à une température bien inférieure à celle observée dans le 1er cas. Cela provient de la production brusque de produits de dépolymérisation fluides, d'un pouvoir dissolvant notable qui agissent sur le reste de la gomme avant d'être volatilisées ou détruites.

Si on chauffe progressivement une gomme pulvérisée dans un tube de verre de faible diamètre qu'on introduit par exemple dans le trou du thermomètre du bloc Maquenne, on observe qu'elle émet des vapeurs condensables en gouttelettes liquides dans les parties froides du tube, à une température inférieure à celle observée comme point de fusion.

Avant de poursuivre l'étude de l'action de la chaleur sur les gommes, nous donnons dans le tableau suivant les caractères de quelques types.

Noms et numéros	Densité	Point de fusion 1	2	3	Rotation	Acidité	Indice de saponification	Chiffre d'éther	Solvant limite Terpinéol Toluène Terpinéol °/₀ en volume
Succin	1,0760	160	—	—	—	81,48	130,10	0,32	—
Demerara . . . 1	1,0423	110	114	146	— 50°,2′	93,55	98,10	0,03	19,44
Zanzibar . . . 2	1,0566	139	149	178	— 50°	74,21	75,17	0,02	9,46
» . . . 3	1,0585	125	149	176	— 43°,2′	82,99	86,95	0,05	22,72
» . . . 21	1,0602	133	149	184	— 44°,9′	73,94	75,17	0,02	22,15
» . . . 22	1,0551	139	149	178	— 43°,57′	74	76,29	0,03	25
Madagascar . . 4	1,0635	110	142	177	— 50°,39′	75,45	81,90	0,08	8,43
» . . 20	1,0539	108	136	144	— 48°,49′	78,46	83,58	0,07	18,04
Kauri 6	1,0430	106	116	131	+ 30°,45′	96,92	123,98	0,22	30,17
» . . . 7	1,0473	104	109	128	+ 30°,40′	93,55	102,66	0,09	14,95
Sydney . . . 30	1,0297	101	130	137	+ 23°,40′	69,41	70,12	0,01	31,25
Benguela . . 9	1,0549	105	131	140	— 29°,51′	130,24	137,90	0,06	9,56
» . . . 19	1,0507	104	120	140	— 26°,15′	111,66	115,56	0,04	21,60
» . . . 23	1,0462	130	147	185	— 43°,35′	72	73,50	0,02	21,87
Brésil 8	1,0749	85	110	129	— 47°,42′	134,7	135,76	0,01	9,21
» 18	1,0591	78	130	135	— 55°,45′	140,33	152,59	0,09	21,87
» 31	1,0540	72	88	126	— 21°,4′	126,75	132,95	0,05	19,45
Sierra Léone . 26	1,0659	83	95	115	— 83°,8′	114,68	115,56	0,01	8,25
Guyane . . . 25	1,0546	70	83	111	+ 25°,39′	104,12	108,27	0,04	9,61
Angola rouge . 11	1,0583	114	134	145	— 34°,33′	105,63	130,15	0,19	19,66
» jaune . 12	1,0432	72	82	99	— 4°,9′	117,70	118,93	0,01	17,50
» blanche 13	1,0402	65	78	99	— 8°,20′	112,60	115,50	0,02	16,99
» . . . 27	1,0458	73	84	99	— 12°,32′	115,50	120	0,04	7,95
» . . . 28	1,0625	115	130	145	— 35°,24′	108,64	129,59	0,16	22,15
Congo jaune . 16	1,0515	82	106	175	— 45°,33′	117,70	124,54	0,06	21,08
» blanche 17	1,0457	70	87	175	— 61°,41′	123,73	126,22	0,02	20,34
Niger 14	1,0524	76	96	120	+ 5°,15′	101,10	113,88	0,12	16,35
Benin 15	1,0576	113	120	130	— 57°,27′	101,10	118,93	0,17	19,88
Manille . . . 10	1,0698	75	97	101	+ 60°,15′	167,49	171,60	0,03	7,88
» . . . 29	1,0675	106	118	125	+ 81°,50′	144,86	150,68	0,04	27,77
» . . . 24	1,0565	68	95	110	+ 82°,24′	143,35	161	0,12	26,92
Dammar grosse . .	1,0470	70	87	97	+ 80°,36′	20,12	21,31	0,06	—
» 1/2 grosse,	1,0439	70	87	97	+ 78°,59′	19,63	20,75	0,06	—
» moyenne .	1,0378	70	87	97	+ 79°,33′	18,40	21,87	0,16	—
» fine . . .	1,0245	70	87	97	+ 77°,10′	20,79	23,56	0,12	—
» poussière .	1,0550	72	91	100	+ 75°,48′	29,90	37,53	0,21	—
»	1,0217	70	86	97	+ 73°,50′	30,03	31,41	0,05	—

Observations. — Point de fusion. — 1. Point de ramollissement. — 2. Point de transparence. — 3. Point d'effervescence nette.

Les Angolas 12, 13 et 27, et la Guyane 25 fondaient nettement, sans mousser, aux températures **3**.

Comme on le voit par l'examen de ce tableau, il existe des différences notables dans des produits désignés commercialement sous la même rubrique.

Fusion des gommes. — Nous arrivons maintenant à la fusion technique des gommes, c'est-à-dire à l'opération qui a pour but de les rendre solubles et utilisables dans l'industrie des vernis.

Tous les traités qui s'occupent de la question racontent, en reproduisant le travail de Violette, qui date d'un demi siècle, qu'une semblable opération doit faire éprouver aux gommes une perte pouvant aller à 25 et même 30 °/₀ du poids de la gomme pour obtenir un produit qui soit utilisable, or, rien n'est moins exact et ne répond moins aux faits qu'une semblable assertion.

La fusion d'une gomme présente deux phases bien distinctes :

1° Le résultat immédiat et constant c'est le départ de produits très volatils : gaz, essence, dérivés acétoniques, eaux, acides en petite quantité. Que l'on fonde de la gomme de térébenthine ou une gomme dure, le résultat est semblable. Durant cette première phase, la gomme mousse beaucoup, puis elle finit par se résoudre en un liquide fluide, ne dégageant que peu de chose, et qui est la gomme fondue. Ce point est atteint après une perte de poids qui varie avec chaque gomme, mais qui, pour un même type, est sensiblement constante pour des conditions opératoires identiques. Voici par exemple quelques chiffres moyens donnés par des types du tableau précédent :

Succin.		Perte pour la fusion.	15,0 °/₀
Demerara	1	»	10,8 »
Zanzibar	3	»	8 »
Madagascar. . . .	4	»	10 »
Kauri	7	»	20 »
Benguela.	9	»	6,5 »
Brésil	18	»	13,6 »
Brésil	31	»	7 »
Benguela.	23	»	9 »

La proportion des eaux acides formées est très faible. On a noté les acidités suivantes exprimées en SO^4H^2 pour 100 grammes de gomme (moyenne de plusieurs essais).

Demerara		0,29
Succin		0,823
Zanzibar	3	0,09
Benguela	9	0,19
Benguela	23	0,10
Kauri	7	0,084

Quant à l'essence produite, sa proportion est sensiblement constante, quelle que soit la perte de poids par suite de chauffage prolongé, elle peut être alors souillée d'huiles dont on peut facilement la séparer par distillation ou entraînement par la vapeur d'eau. C'est un produit qui caractérise la gomme dont elle provient, comme l'essence de térébenthine caractérise la gemme initiale.

La gomme Kauri 7 par exemple fournit 15 % d'essence, les gommes tendres en fournissent davantage que les dures ; or l'industrie des vernis fond actuellement des milliers de tonnes de gommes qui produisent des centaines de tonnes d'essences, qui sont perdues et qui, recueillies, sélectionnées et étudiées comme tant d'essences naturelles le sont de nos jours, pourraient devenir l'origine de travaux de synthèse intéressants et rémunérateurs.

Une gomme fondue comme nous venons de le dire répond à la formule C + S. Une telle gomme n'est pas apte à faire n'importe quel vernis, mais elle permet de faire tous les vernis dont les insolvants sont employés en nature et en quantité de façon à satisfaire à la loi.

Pour une même gomme la proportion de ces insolvants varie beaucoup suivant leur nature. Ainsi la gomme Brésil 31 fondue pouvait admettre avant qu'il se produise une séparation de C les quantités suivantes de matières pour 100 de gomme.

Essence de térébenthine	270
Huile de lin crue	66 à froid 150 à 200
Huile de lin corsée par chauffage	28
Huile de lin acide (par oxydation)	138

En dépassant ces quantités le mélange se troublait, on avait alors $\frac{s}{s+i} < k$. Un grand excès d'insolvant produit un précipité de gomme en masse : en fabrication, quand a lieu cet accident, on dit que la gomme « fait galette ».

Pour introduire de plus grandes quantités d'insolvant, il faut augmenter S, on arrive à ce résultat soit par l'introduction d'*un solvant tel que le terpinéol ou des acides gras*, soit par l'action de la chaleur. C'est la 2e phase de la fusion. Cette 2e phase peut s'effectuer soit sur la gomme seule, soit en présence de l'insolvant en la maintenant un temps suffisant à une température de 250 à 300°. On constate, par des touches sur verre, que le trouble qui se produit par refroidissement s'atténue peu à peu et finit même par disparaître complètement ; on peut alors procéder à de nouvelles additions d'insolvant. Cette 2e phase de la fusion s'accomplit sans perte de poids.

Si la théorie énoncée ci-dessus n'a pas encore été émise, les faits qui lui servent de base ont pourtant déjà été observés, car les industriels qui fabriquent et livrent au commerce des gommes fondues, recommandent essentiellement dans leurs prospectus ce mode opératoire pour l'emploi de leurs produits dans la préparation des vernis gras.

La formation de S se produit par dépolymérisation des constituants de la gomme comme l'avait déjà avancé Riban au sujet de la solubilisation des copals. Sous l'action d'une température soutenue de 250 à 300° la gomme fondue se scinde sans perte de poids en produits à poids moléculaires plus faibles, plus fusibles et plus solubles. Si durant la fusion d'une gomme on prélève de temps en temps des échantillons, et qu'après pulvérisation on les dispose par ordre sur le bloc Maquenne ; on constate qu'ils fondent successivement en commençant par celui qui a subi le chauffage le plus prolongé.

Ces faits expliquent le modus operandi de certains industriels qui font subir plusieurs fusions à leurs gommes, préparant ainsi ce qu'ils appellent des gommes à 2 et 3 feux. Ces refusions successives ont pour but l'accroissement de S.

En résumé, le problème de la préparation méthodique d'un vernis gras se pose ainsi, abstraction faite des conditions de siccativité qui appartiennent à un autre ordre de phénomènes :

Un vernis devant, pour les conditions de dureté, élasticité, souplesse et durée qu'il doit remplir, contenir tant d'une certaine huile, on doit fondre la gomme juste au point nécessaire pour former S indispensable à l'incorporation de l'huile et de l'essence qui doit l'accompagner.

Cet exposé fait comprendre également les avantages qui peuvent résulter du mélange de plusieurs gommes d'espèces différentes ; l'une des gommes servira plus spécialement à former S nécessaire à la solubilisation de l'autre gomme à laquelle on conservera le plus intégralement possible les caractères qui l'ont fait choisir. On comprend aussi qu'on ne doit jamais introduire la

gomme fondue dans l'huile, mais faire le contraire. Dans le 1er cas en commençant son travail par $\frac{s}{s+i}=0$ et on est infailliblement exposé à précipiter sa gomme.

Distillation des gommes. — Nous allons dire quelques mots sur les produits de la distillation des gommes, produits dont nous poursuivons l'étude actuellement.

Après le départ des essences, acétones et eaux acides, les gommes soumises à la distillation donnent des huiles. Ces produits sont très complexes, mais ils peuvent se ranger en deux catégories :

1. Les huiles hydrocarbonées.
2. Les huiles oxygénées.

Ces deux variétés de produits ont des propriétés très différentes que nous mettons en opposition dans le tableau suivant :

Huiles hydrocarbonées	Huiles oxygénées
Plus légères que les huiles oxygénées.	Plus denses que les huiles hydrocarbonées.
Volatilité appréciable à la température ordinaire.	Très peu volatiles.
Plus fluides que les huiles oxygénées.	Plus consistantes que les huiles hydrocarbonées.
Sont entraînées par la vapeur d'eau.	Non entraînées par l'eau.
Distillent sans décomposition sous la pression ordinaire.	Se décomposent à la distillation sous pression normale en perdant de l'oxygène.
Sans action sur les copals.	Dissolvent directement les copals.
Non siccatives et non influencées par l'action des siccatifs.	Assez siccatives, la siccativité est accrue considérablement par l'emploi des siccatifs au plomb et manganèse.
Peu solubles dans l'alcool.	Assez solubles dans l'alcool.

Les huiles brutes de la distillation des gommes participent naturellement de ces doubles caractères. Etalées en couche mince, elles sèchent lentement en éprouvant d'abord une perte de poids due à l'évaporation d'une partie des huiles hydrocarbonées, puis ensuite une augmentation due à l'oxydation des huiles oxygénées qui se résinifient. Si l'huile brute est traitée par des composés de plomb et de manganèse à la façon de l'huile de lin, sa siccativité est considérablement augmentée, l'enduit est sec avant le départ des hydrocarbures qui restent retenus dans le vernis formé avec augmentation de poids d'emblée.

Une huile de gomme Kauri qui, séchant seule complètement en 12 jours avec perte préalable de 15 % de son poids, séchait en 24 heures après cuisson au plomb-manganèse, en éprouvait un gain de 3,5 % qui, au bout de 15 jours, était accru à 7 %.

Les enduits donnés par les huiles de gommes diffèrent essentiellement des enduits de l'huile de lin, ils sont brillants, très lisses et n'ont pas ce toucher spécial, un peu collant aux doigts, qu'en terme de métier on appelle « amoureux », et qui est caractéristique des enduits riches en linoxine ; ils n'en ont pas non plus la résistance, car ces vernis, très beaux en apparence, se craquèlent au bout d'un temps plus ou moins long quand ils sont exposés à l'extérieur.

La distillation d'une gomme Kauri (type 7) a donné les résultats suivants :

Essence brute de densité 0,870 à 25°C.	15,0 %
Eaux acides de densité 1,016 à 25° à odeur d'acide pyroligneux et d'une acidité correspondant à 0,084 SO^4H^2	1,5 »
Huile brute. Densité 0,9779 à 25°	66,5 »
Résidu brai noir	8,5 »
Perte	8,5 »

Les essences et les huiles obtenues agissent sur la lumière polarisée dans le même sens que la gomme primitive.

De ces études préliminaires, on peut tirer ces conclusions : La fusion technique des gommes engendre le solvant nécessaire à leur solubilisation par formation de dérivés oxygénés moins condensés, analogues au terpinéol avec lequel ils présentent de nombreuses analogies. Ces dérivés qui, comme le terpinéol, agissent directement sur les gommes, paraissent, comme celui-ci, renfermer vraisemblablement un groupe tertiaire $\equiv C - O - H$; groupe fragile que les réactifs, ou un chauffage immodéré démolissent en donnant de l'eau et des carbures cycliques dépourvus de toute action dissolvante et de siccativité. C'est pour cela que les gommes trop cuites donnent des vernis de mauvaise qualité et séchant mal.

Vernis au terpinéol. — La préparation des vernis au terpinéol ne diffère pas essentiellement de celle des vernis aux gommes fondues. Il faut également tenir compte de la loi des solvants limites. Le rôle de S étant tenu là par le terpinéol. Les vernis au terpinéol, et notamment les vernis volatils, sont de toute beauté, avec des gommes choisies, on les obtient limpides comme du cristal ; ils font d'ailleurs ressortir d'une manière frappante les qualités des diverses gommes natures, qualités qu'on ne retrouve plus dans les produits fondus.

Des essais comparatifs faits avec 10 échantillons de gommes différentes avaient montré pour des vernis à l'essence des résistances variant depuis 16 jours jusqu'à 98 jours, à l'extérieur, pendant une très mauvaise saison avant l'apparition de la moindre fissure.

Analyse des vernis. — Nous terminerons cette étude par une légère critique des méthodes proposées pour l'analyse des vernis.

Pour ceux qui ne renferment pas d'huiles, les auteurs proposent la détermination des constantes : Acidité-indice de saponification, Chiffre d'iode. Or, pour la plupart des gommes même communes, ces constantes varient beaucoup avec l'origine et les auteurs, comme le montrent ces quelques exemples.

	Williams		Zwach		Coffignier		Tixier	
	Acidité	Saponification	Acidité	Saponification	Acidité	Saponification	Acidité	Saponification
Colophane . . .	169,4	176,4	146	167	168,3	168,3	165,3	167,7
	166,4	190	—	—	171,1	173,9	164,9	167,1
	177,9	195	—	—	—	—	168,1	170,5
	179,2	187,4	—	—	—	—	166,5	171,1
	—	—	—	—	—	—	168,1	171,1
Dammar . . .	22,4	36,4	31,8	46,8	31,8	46,8	16,63	20,75
	26,6	31,1	—	—	—	—	18,4	21,87
	21	40	—	—	—	—	20,79	23,56
	—	—	—	—	—	—	29,9	37,53
	—	—	—	—	—	—	30,03	31,41
Mastic	50,4	73,4	64,1	93	—	—	55,77	61,15
	56	79	—	—	—	—	55,44	62,27

Quant aux copals, les différences sont encore plus grandes. Certains auteurs indiquent même des acidités supérieures aux indices de saponification, ce qui veut dire que la partie est plus grande que le tout. Cela tient au principe faux de la méthode employée consistant à épuiser un poids donné par l'alcool ; sécher et peser l'insoluble, et rapporter proportionnellement au tout l'acidité de la partie dissoute. C'est supposer celle-ci identique à l'insoluble, ce qui est controuvé par les faits eux-mêmes. On comprendra qu'avec de pareilles contradictions il ne reste rien des systèmes de n équations à n inconnues proposées gravement pour voir clair dans le mélange des gommes. Quant à l'analyse des vernis gras, c'est encore pire. On laisse sécher le vernis en couche mince, on détache la pellicule, on l'épuise par des dissolvants qui enlèvent la gomme et laissent la linoxine insoluble.

Or, nous notons qu'une linoxine vieille d'un an, épuisée par l'alcool à 95, lui cède 34,25 % de son poids. Dans ces conditions, si l'on a affaire à un vernis imparfait C + S + I demi-fixe gras, on constatera ceci : ou on emploie un dissolvant puissant, tel que le terpinéol ou l'alcool amylique bouillant. Alors on ne trouve que des traces d'huile dans des vernis, en contenant 60 % de l'extrait sec ; ou on emploie un dissolvant plus discret, tel que l'alcool éthylique à 95°, et on se heurte à la loi des solvants-limites. On constate que l'insoluble que l'on prend pour de la linoxine est dur, cassant, résinoïde ; il est formé en réalité de linoxine et de C de la gomme à la partie dissoute enlevée comme gomme, elle est au contraire molle, voire même fluide, formée d'huile non sèche acide, et de S de la gomme.

Nous recommandons volontiers aux chimistes, avant de conclure et de proposer leurs méthodes, d'examiner sévèrement la nature de ce qu'ils pèsent.

Pour le moment, nous nous contenterons de rappeler la méthode que nous avons citée plus haut pour la recherche de C des vernis gras imparfaits, elle permet à peu près sûrement de reconnaître qualitativement la présence d'un copal dans les vernis.

Enfin nous citerons un procédé qui permet d'évaluer approximativement à peu de frais la teneur d'un vernis en huile ; ce procédé que nous désignons par le nom de méthode tactile repose sur ce fait observé d'une façon assez constante dans nos études. C'est que les enduits perdent le toucher « amoureux », lorsque la proportion de gommes ou résines atteint 30 % de l'extrait sec. On fait donc des applications de mélanges titrés d'huile cuite et de vernis, et après séchage parfait, on juge par le toucher lequel se rapproche de la teneur critique en gomme. Un calcul simple sans décimales donne un aperçu de la composition du vernis expérimenté.

SUR LA TRANSFORMATION DE L'ÉNERGIE THERMOCHIMIQUE (1) EN ÉNERGIE VOLTAÏQUE OU FORCE ÉLECTROMOTRICE (2)

Par **M. D. Tommasi.**

Dans ces derniers temps, il a été publié un certain nombre de travaux sur les piles à deux liquides, qui exercent une action chimique réciproque (action d'une base sur un acide par exemple); ce qui a permis de constater que la nature des électrodes, joue un rôle très important sur la grandeur de la force électromotrice développée par ces piles.

C'est ainsi qu'avec des électrodes inaltérables l'on constate, que les forces électromotrices de certains couples voltaïques, sont souvent différentes des forces électromotrices calculées d'après la chaleur de réaction, et en outre différentes entre elles, pour les mêmes liquides, suivant la nature des métaux qui constituent les électrodes de ces couples.

Ces faits, que l'on considère aujourd'hui comme nouveaux, avaient été pourtant observés et décrits par moi, dès 1882, dans un mémoire que j'avais présenté à l'*Académie des Sciences*, et qui avait pour titre :

Influence de l'électrode positive de la pile, sur la quantité de chaleur transmissible au circuit sous forme d'énergie voltaïque (3).

Dans ce mémoire, je faisais observer que contrairement à l'opinion admise, la force électromotrice d'un même couple voltaïque varie, suivant que son électrode positive est constituée par un métal inattaquable ou par du charbon.

Tel couple par exemple, qui est incapable de produire l'électrolyse de l'eau (4) ou d'une solution saline, bien que la chaleur dégagée par le couple soit supérieure à la chaleur observée par l'électrolyte, si son électrode positive (5) est en platine, en cuivre ou en argent, devient apte à produire cette décomposition, si son électrode positive est en charbon. Voici un exemple :

Un couple acide chromique et acide sulfurique mélangés(6),dégagerait d'après Favre 117,3 calories (2,5 volts), mais 62,5 calories (1,35 volt) seraient seulement transmissibles au circuit (7).

Il en résulterait donc, qu'un seul couple à acide chromique, ne devrait pas décomposer l'eau acidulée par l'acide sulfurique.

En fait, si l'électrode positive de cet élément est en platine l'eau du voltamètre n'est pas décomposée, mais si l'électrode positive du couple est en charbon ou en mousse de platine, l'électrolyse de l'eau a lieu.

La réaction chimique produite à l'intérieur du couple à acide chromique étant toujours la même, quelque soit d'ailleurs la nature de l'électrode positive, j'ai cherché à déterminer approximativement au moyen de l'électrolyse, quelle est l'énergie voltaïque (force électromotrice) transmissible au circuit, par ce couple, suivant que son électrode positive est en platine, en charbon ou en mousse de platine. Voici les résultats que j'ai obtenus :

a) Le couple à acide chromique, tel que je l'ai décrit précédemment, c'est-à-dire ayant son électrode positive en platine, ne produit qu'une énergie voltaïque transmissible au circuit de 1,4 volt correspondant à 65,5 calories.

b) En substituant au platine dans ce même couple le charbon ou la mousse de platine, on peut rendre environ 85 calories (1,8 volt) transmissibles au circuit, soit 20 calories (0,43 volt) en plus du couple précédent.

Ce que je viens de dire au sujet de l'électrolyse de l'eau s'applique également bien à la décomposition des solutions salines par le courant électrique.

J'ai trouvé, en effet, que deux couples zinc-platine et acide sulfurique étendu reliés en tension, ne décomposent pas une solution de sulfate de potassium.

---

(1) L'*énergie thermochimique* est celle que l'on peut constater et mesurer à l'aide du thermomètre ; c'est l'énergie produite dans la plupart des piles par l'action du zinc sur l'acide sulfurique dilué.

(2) L'*énergie voltaïque*, ou force électromotrice, est l'énergie capable de provoquer une décomposition électrolytique, sans pouvoir cependant lui fournir l'énergie nécessaire à la mise en liberté des ions.

(3) Voir les Comptes rendus de l'Académie des Sciences, du 5 juin 1882, et le *Traité des piles électriques*, par D. Tommasi, pp. 61, 99, 144, 155 et 213.

(4) L'appareil employé pour l'électrolyse de l'eau ou voltamètre, était constitué par un vase en verre rempli d'eau acidulée et dans laquelle plongeaient deux électrodes en fil de platine.

(5) L'électrode positive du couple voltaïque bien entendu, et non pas l'anode de l'électrolyseur ou voltamètre à eau acidulée, dans lequel les électrodes sont toujours en platine.

(6) Ce couple se compose d'un vase extérieur en verre contenant un zinc amalgamé plongeant dans l'acide sulfurique dilué, et d'un vase poreux contenant: 25 grammes d'acide chromique, 50 centimètres cubes d'eau et 10 centimètres cubes d'acide sulfurique.

(7) Voir le *Traité des piles électriques*, par D. Tommasi, p. 63.

Or, en employant deux couples zinc-charbon et acide sulfurique dilué, il est aisé de décomposer une solution de sulfate de potassium, avec dégagement de gaz aux deux pôles, et transport de l'acide à l'électrode positive et de la base à l'électrode négative [1].

Les deux expériences que je viens de citer, prouvent d'une façon indiscutable que la transformation de l'énergie thermochimique en énergie voltaïque (force électromotrice), est plus complète avec une électrode positive en charbon qu'avec une électrode positive en platine.

D'après ce que je viens d'exposer, il s'ensuivrait que dans tout élément de pile l'énergie thermochimique engendrée par l'électrode soluble (le zinc par exemple), serait transformée en énergie voltaïque par le corps inattaquable (charbon ou platine) qui constitue l'électrode positive.

Cette transformation de l'énergie thermochimique en énergie voltaïque par l'électrode positive, serait totale ou partielle suivant la nature et l'état physique de cette électrode.

Il se pourrait fort bien aussi que le charbon jouât le rôle d'un véritable transformateur, à l'instar de la bobine d'induction, et comme elle capable de convertir le courant de quantité en courant de tension.

Si cela était vrai, l'augmentation de la force éléctromotrice due à la substitution du charbon au platine dans certains couples voltaïques, serait obtenue aux dépens de leurs capacités respectives.

En d'autres termes, si les constantes d'un couple voltaïque sont par exemple de 2 ampères et 1 volt, soit 2 watts et si par le fait de la substitution du charbon au platine la force électromotrice augmente de façon à atteindre 1,5 volt, la capacité devra par suite décroître jusqu'à 1,33 ampère, pour que : 1,5 volt $\times$ 1,33 ampère $=$ 2 watts.

On observe un fait plus étrange encore avec le couple magnésium-platine et acide sulfurique étendu [2].

Ce couple devrait en effet d'après les données thermiques, décomposer l'eau puisque la chaleur dégagée par l'action du magnésium sur l'acide sulfurique dilué est supérieure à la chaleur absorbée par la décomposition de l'eau. En effet : 112,4 calories [3] $>$ 69 calories [4].

Cependant ainsi que je l'ai constaté la décomposition n'a pas lieu [5].

Il en est de même si l'on substitue au platine de la pile au magnésium le cuivre ou l'argent. Mais si l'on emploie dans cet élément comme électrode positive, un cylindre de graphite ou de charbon de cornue, l'électrolyse de l'eau a lieu.

D'après Gore [6], la force électromotrice du couple magnésium-platine et acide sulfurique étendu, est de 1,92 volt correspondant à 85,3 cal., et par conséquent bien supérieure à la chaleur de décomposition de l'eau (69 calories) et cependant ainsi qu'on vient de le voir l'eau n'est pas décomposée.

Or, on a toujours admis qu'il y a équivalence entre l'énergie voltaïque transmissible au circuit et la force électromotrice d'un élément de pile ; autrement dit que si la force électromotrice d'un couple est égale à 1 volt, par exemple, ce couple pourra produire l'électrolyse d'un composé quelconque, dont la chaleur de décomposition sera inférieure à 46 calories correspondant à 1 volt. Comment se fait-il dès lors, que pour le couple au magnésium, il y ait exception ?

Je reviendrai prochainement sur cette importante question dont la solution donnera, non seulement une explication plus satisfaisante des phénomènes physico-chimiques qui se produisent dans les couples voltaïques, mais encore montrera le véritable rôle que joue la nature de l'électrode positive, sur la transformation de l'énergie thermochimique engendrée par le métal attaquable, en énergie voltaïque ou force électromotrice transmissible au circuit et capable seule de provoquer une décomposition chimique.

---

(1) La force électromotrice nécessaire pour décomposer le sulfate de potassium dissous, a été trouvée environ de 103 calories. En effet, il n'y a pas d'électrolyse sous l'influence des systèmes voltaïques équivalents à 76 calories (1,65 volt) et même 98 calories (2 volts). Au contraire, il y a électrolyse avec dégagement de gaz aux deux pôles, avec les systèmes équivalents à 115,8 cal. (2,5 volts) et même 103 calories (2,24 volts). Voir le *Traité d'Electrochimie*, par D. Tommasi, p. 590.

(2) Ce couple est constitué par un fil de magnésium et un fil de platine, plongeant tous les deux dans l'acide sulfurique dilué.

(3) Chaleur dégagée par l'action du magnésium sur l'acide sulfurique étendu.

(4) Chaleur de décomposition de l'eau.

(5) Ne pas confondre l'électrolyse véritable avec l'*électro-pseudolyse*, c'est-à-dire, la séparation opérée par le courant des seuls produits résultant de la dissociation de l'électrolyte. Ainsi pour ne citer qu'un exemple, avec une solution diluée de chlorure d'ammonium, on peut à l'aide d'un courant, dont la force électromotrice est inférieure à la force électromotrice nécessaire à la décomposition du sel, constater un transport sensible d'ammoniaque au pôle négatif et d'acide chlorhydrique à l'autre pôle. Mais dans ce cas, ce n'est pas une véritable électrolyse que l'on a effectuée, mais bien une *électro-pseudolyse*, puisque le courant n'a séparé que les seuls produits de la dissociation du chlorure d'ammonium dissous. Ce que je viens de dire à propos du chlorure d'ammonium, s'applique également bien à la décomposition de la plupart des sels, tels que, par exemple : le sulfate de potassium, l'acétate de sodium, les cyanures, les formiates,... etc... Il en est de même pour la décomposition de l'eau effectuée avec un courant, dont la force électromotrice est de beaucoup inférieure à 1,5 volt (1 centième de volt par exemple). (Voir pour plus de détails le *Traité d'Electrochimie*, par D. Tommasi, p. 31.)

(6) Voir le *Traité des piles électriques*, p. 149, et le *Formulaire physico-chimique*, par D. Tommasi, p. 375.

RÉSINES

Sur la résine du pinus silvestris (résine de Finlande)

Par **MM. A. Tschirch** et **B. Niederstadt**

(*Archiv. der Pharm.*, t. CCXXXIX, p. 167-181.)

La résine de Pinus silvestris employée dans ces recherches provenait de Finlande et nous a été fournie par la pharmacie Keto. M. Keto, qui s'est donné la peine de la récolter lui-même, nous a adressé les renseignements suivants sur les procédés employés en Finlande pour cette récolte. Les troncs des pins sont d'abord écorcés à l'automne ; on laisse en place une bande d'écorce d'environ 1 mètre de long sur 10 centimètres de large, pour empêcher le dépérissement et la mort prématurée de l'arbre. Les pins passent ainsi l'hiver, pendant lequel la résine se rassemble et durcit à leur surface. Au printemps, on les abat, on les débite en menus fragments, et on en fait des meules que l'on recouvre de terre et que l'on fait brûler en empêchant à peu près complètement l'accès de l'air, de manière à obtenir le goudron.

Il s'agit donc ici d'une résine pathologique de conifère (1), qui présente dans ce cas particulier cet avantage d'être de provenance authentique et connue, fait d'une importance capitale pour l'étude chimique des résines.

La résine du pinus sylvestris a déjà été l'objet d'un certain nombre de recherches chimiques.

Unverdorben (2) a trouvé dans cette résine deux acides, l'acide pinique et l'acide sylvique ; ce dernier a été reconnu identique à l'acide abiétique par Flückiger, Liebermann (3) et Emmerling. Maly (4), au contraire, considère ces deux noms comme correspondant à deux composants différents de la résine de sapin ; il emploie celui d'acide sylvique pour désigner un produit de décomposition de l'acide abiétique, de l'acide pimarique et de la colophane.

Ducommun, qui a aussi étudié la résine du pinus sylvestris, indique dans son travail ce fait remarquable que la colophane provenant du tronc de l'arbre fournit de l'acide pimarique, tandis que celle des racines fournit de l'acide abiétique (5).

Comme on le voit par ce qui précède, il n'est pas indifférent, dans l'étude chimique du produit résineux d'un même arbre, de savoir de quelle portion de cet arbre il provient.

La matière première employée pour ces recherches provient des troncs du pinus sylvestris, et en a été recueillie directement par grattage par M. Keto.

Produit brut

La matière première était un mélange malpropre de résine, de fragments de bois et d'écorce, et possédait une odeur aromatique. Elle se dissolvait facilement et complètement dans l'éther, en abandonnant ces impuretés, qui formaient à elles seules 25 % de son poids. La résine récupérée par évaporation de l'éther était une masse homogène, d'un beau jaune d'or. Cette masse se dissout complètement dans les alcools éthylique, méthylique et amylique, dans l'acétone, l'éther, le chloroforme, la benzine, le toluène, l'acide acétique, l'éther acétique, le sulfure de carbone, le tétrachlorure de carbone, l'essence de térébenthine; l'éther de pétrole ne la dissout que partiellement, l'eau en extrait seulement une matière amère.

Son titrage, effectué à la manière habituelle, a donné :

Titrage direct. — Trois essais, portant chacun sur 1 gr. de matière, ont exigé 5,6 cc , 5,9 cc., 5,6 cc. de potasse N/2. Indice d'acide : 156,8, 165,2, 162,4.

Titrage indirect. — Trois essais, portant chacun sur 1 gr. de matière, ont exigé 5,8 cc., 5,8 cc., 5,6 cc. de potasse N/2. Indice d'acide, 162,4, 162,4, 156,8.

Saponification à froid. — Trois essais, portant chacun sur 1 gr. de matière, ont exigé 5,6 cc (après 24 heures), 5,6 cc. (après 2 × 24 heures), 5,7 cc. (après 3 × 24 heures), de potasse N/2 ; indice de saponification, 156,8, 156,8 159,6.

Saponification à chaud. — Trois essais analogues ont exigé 5,7 cc. (après 1 heure), 5,8 cc., (après 2 heures), 5,8 cc. (après 3 heures). Indice de saponification, 159,6, 162,4, 162,4.

Comme on le voit par ces nombres, il n'y a pas de différence sensible entre les indices d'acide et de saponification ; il n'y a donc pas ici à s'occuper de ce dernier.

Nous avons déterminé l'indice d'iode de la résine brute, comme celui des acides résiniques que nous en avons extraits :

Indice d'iode. — Trois essais, portant sur 1 gr., ont exigé 52 cc., 50 cc., 53 cc. d'iode N/10; en moyenne 51,7 cc., soit 65,66 % d'iode.

---

(1) Cf. Tschirch. — *Die Härze und die Harzbehälter*, p. 277.
(2) *Pogg. Ann.*, XI, p. 27 et 393 ; 1827. — Voir aussi Berzélius. — *Traité de Chimie*, 4e édition.
(3) *Berichte d. deut. chem. Ges* , XVII, p. 1885.
(4) *Lieb. Ann.*, CXLIX, p. 244 ; 1869 — et CLXI, p. 115 ; 1872.
(5) Etude sur les acides cristallisables des abiétinées, *Thèse Berne*, 1885.

Distillation sèche

80 grammes de résine ont été soumis à la distillation sèche fractionnée, dans une cornue progressivement chauffée au bain de sable. Il passe d'abord l'huile essentielle, puis une huile de résine fortement colorée, à odeur empyreumatique, et enfin un produit visqueux, noirâtre, possédant l'odeur caractéristique du goudron. Il ne reste dans la cornue qu'un peu de résidu charbonneux. Durant le cours de cette distillation, on n'observe sur les parois de la cornue aucun sublimé d'acide succinique ; il a été cependant possible d'isoler et d'identifier cet acide parmi les produits de la distillation sèche, en employant la méthode déjà décrite à propos d'autres résines. Les solutions aqueuses obtenues donnent par le chlorure ferrique, le chlorure de baryum et l'acétate de plomb, les précipités caractéristiques ; elles fournissent aussi un sublimé d'acide succinique, en cristaux fondant à 184°, mais en quantité trop faible pour l'analyse.

Principe amer

Le principe amer a été obtenu par extraction répétée de la résine à l'eau chaude ; mais il n'a pu être obtenu sous forme cristallisée, et nous avons dû nous contenter de le caractériser par les réactions du chlorure ferrique, de l'acétate de plomb et du tannin.

Méthode de recherche des principes résineux

La méthode employée a été encore celle qui a été fructueusement utilisée dans l'étude des autres résines de conifères. La résine a été dissoute dans l'éther, et soumise à des extractions fractionnées avec des solutions à 1 % de carbonate d'ammonium, de carbonate de sodium et de potasse caustique. Les savons résineux obtenus ont été traités par l'acide chlorhydrique étendu, et les acides résiniques ainsi isolés ont été lavés, séchés, et dissous dans divers dissolvants jusqu'à cristallisation. La solution éthérée, épuisée par les alcalis, contient encore un corps résineux neutre, et une huile essentielle. Leur séparation s'effectue complètement par distillation avec de la vapeur d'eau ; le corps résineux neutre ainsi isolé reste inattaqué, même à chaud, par la potasse à 1 % ; c'est donc un résène.

Détail des recherches. — I. Acides résiniques

A. *Extraction par le carbonate d'ammonium* — Les premiers liquides d'extraction par le carbonate d'ammonium à 1 %, versés dans de l'eau acidulée par un peu d'acide chlorhydrique, n'ont donné que fort peu de produit solide, fortement coloré en brun et par conséquent constitué par des impuretés. Les extractions suivantes n'ont rien donné, même lorsque la dose de carbonate d'ammonium a été portée à 2 % et 5 %. La résine du pinus sylvestris est donc indifférente vis-à-vis de ce réactif, que nous n'avons plus employé dès lors que comme un moyen de purification.

B. *Extraction par le carbonate de sodium.* — Au contraire, des extractions au moyen d'une solution de carbonate de sodium à 1 % permettent de séparer quantitativement la totalité des acides résiniques, car l'action ultérieure de solutions de potasse caustique à divers degrés de concentration n'a plus donné aucun résultat. Il a fallu, pour épuiser ainsi l'échantillon de 750 grammes de résine sur lequel nous avons opéré, faire 112 extractions, qui ont fourni 432 grammes d'acide brut. Cet acide s'est présenté, dès le début, sous forme de flocons blancs, paraissant purs. Après dessiccation, c'est une poudre amorphe légère, blanche, soluble dans tous les dissolvants habituels, excepté l'eau. Sa solution dans la potasse aqueuse étendue donne, par la potasse caustique employée en morceaux, une précipitation du sel de potassium de l'acide (ou plutôt des acides, comme nous le verrons plus loin). La solution alcoolique de l'acide brut possède une réaction acide ; elle donne un indice d'acide, mais pas d'indice de saponification.

Titrage direct. — Trois essais, portant chacun sur 1 gr. de matière, ont exigé 7,8 cc., 7,9 cc., 7,9 cc. de potasse N/2. Indice d'acide : 218,4, 221,2, 221,2.

Titrage indirect. — Trois essais analogues ont exigé 8,0 cc., 7,9 cc., 8,0 cc. Indice d'acide : 224,0, 221,2, 224,0.

Saponification à froid. — Trois essais analogues ont exigé 8,0 cc. (après 24 heures), 8,1 cc. (après 2 × 24 heures), 8,1 cc. (après 3 × 24 heures). Indice de saponification : 224,0, 226,8, 226,8.

Saponification à chaud. — Trois essais analogues ont exigé 8,1 cc. (après 1 heure), 8,2 cc. (après 2 heures), 8,1 cc. (après 3 heures). Indice de saponification : 226,8, 229,6, 226,8.

Indice d'iode. — Trois essais, portant chacun sur 1 gr. de matière, ont exigé 40,5 cc., 40,2 cc, 40,8 cc. d'iode N/10 ; en moyenne 40,5 cc, soit 51,43 % d'iode.

Réactions de la cholestérine

1° Réaction Salkowski-Hesse. — Chloroforme incolore, acide sulfurique jaune d'or. Pas de coloration des gouttes ;

2° Réaction de Mach. — Résidu gris verdâtre ;

3° Réaction de Liebermann. — Rouge cerise, violet, rouge sombre, bleuâtre, brun jaunâtre;

4° Réaction de Tschugaeff. — Liquide rougeâtre, fluorescence analogue à celle de l'éosine.

Acide silvéolique

Pour faire cristalliser l'acide brut, nous l'avons dissous dans un mélange d'alcools méthylique et éthylique. Après 14 jours de repos, il s'est séparé des cristaux, en même temps que de grandes quantités de produits amorphes, visqueux, de couleur foncée. Nous avons abandonné alors la solution au repos pendant plusieurs semaines, nous l'avons séparée par décantation des cristaux déposés, et l'avons mise de côté pour de nouvelles cristallisations. Les cristaux ainsi obtenus ont été recueillis et purifiés par plusieurs recristallisations : dès la troisième, ils ont perdu toute coloration, mais leur point de fusion

n'est pas devenu constant. Ce n'est qu'après la douzième cristallisation qu'il s'est fixé à 138°, et est resté constant après de nouvelles cristallisations.

Les cristaux obtenus brûlent sans cendres sur une feuille de platine. Par leur forme cristalline, comme par leurs propriétés chimiques, ils diffèrent de l'acide pimarique comme de l'acide abiétique. Ce sont des feuillets quadratiques plus ou moins réguliers, généralement réunis en un conglomérat. Nous avons nommé cet acide : acide silvéolique. Il est facilement et complètement soluble dans tous les dissolvants connus (sauf l'eau), même dans l'éther de pétrole. Il est indifférent vis-à-vis d'une solution alcoolique d'acétate de plomb. Sa solution alcoolique est tout à fait incolore, a une réaction acide et ne fait pas tourner le plan de polarisation.

L'analyse élémentaire a donné :

	1	2	3	4	Moyenne	Calculé pour $C^{14}H^{20}O^2$
C.	76,28	76,14	76,10	76,15	76,17	76,36
H.	9,23	9,25	9,30	9,36	9,28	9,09

La détermination du poids moléculaire a été faite par la méthode ébullioscopique de Beckmann, en employant comme dissolvant l'acétone (constante 16°,9) :

1	2	3	4	5	6	Moyenne	Calculé pour $C^{14}H^{20}O^2$
216	206	236	198	217	200	212	220

Il n'y a donc pas lieu de doubler la formule $C^{14}H^{20}O^2$.

Le titrage de cet acide a donné :

Titrage direct. — 1 gramme d'acide exige 9,0 cc. de potasse N/2. Indice d'acide 252,0.

Titrage indirect. — 1 gramme d'acide exige 8,9 cc. de potasse N/2. Indice d'acide 249,2.

Saponification à froid (24 heures). — 1 gramme d'acide exige 9,0 c. c. de potasse N/2. Indice de saponification 252,0.

Saponification à chaud (1 heure). — 1 gramme d'acide exige 9,05 c. c. de potasse N/2. Indice de saponification, 253,4.

L'acide silvéolique n'a donc pas d'indice de saponification distinct de son indice d'acide. En moyenne, 1 gramme exige 9,0 c. c. de potasse N/2, soit 0,1755 gr. de K. 100 grammes exigent 17,55 °/₀ de potassium. Calculé pour le sel neutre de potassium, 17,7 °/₀ de K.

Indice d'iode. — 1 gramme exige 45,45 c. c. d'iode N/10 = 0,5769 gr. d'iode, soit 57,69 °/₀. Calculé pour l'acide monoiodosilvéolique, 57,7 °/₀.

Sels de l'acide silvéolique.

En ce qui concerne la formation de ses sels, l'acide silvéolique s'écarte aussi des acides pimarique et abiétique, pour se rapprocher de l'acide kaurinique du Copal de Kauri. C'est ainsi que son sel de potassium, préparé comme celui de ce dernier acide, a été obtenu, par recristallisation dans l'alcool, en aiguilles très fines contenant, après dessiccation à 100°, 15,04 °/₀ de potassium; calculé pour le silvéolate $C^{14}H^{19}KO^2$, 15,12 °/₀.

Le sel de baryum, obtenu par double décomposition entre le sel de potassium et le chlorure de baryum, puis cristallisé dans l'alcool, contient 58,81 °/₀ de baryum; calculé pour le silvéolate $(C^{14}H^{19}O^2)^2Ba$ 58,79 °/₀.

Ces analyses, comme le titrage de l'acide lui-même, caractérisent donc l'acide silvéolique comme monobasique.

Il ne contient aucun groupe aldéhydique ou cétonique.

Les réactions de la cholestérine donnent avec lui les résultats suivants :

1° Réaction de Salkowski-Hesse. — Chloroforme incolore, acide sulfurique jaune brunâtre, gouttes incolores ;

2° Réaction de Mach. — Résidu rouge violacé, vert olive ;

3° Réaction de Liebermann. — Rouge clair, rouge foncé, violet, bleu, brun rougeâtre ;

4° Réaction de Tschugaeff. — Liquide rose, fluorescence analogue à celle de l'éosine.

Le tableau ci-après, où se trouvent rassemblées les principales données relatives aux acides silvéolique, abiétique et pimarique, résume les différences qui séparent le premier de ces acides des deux autres. Par sa composition, il serait très voisin d'un homologue des acides abiétique et pimarique, l'acide $C^{14}H^{18}O^2$.

	Acide silvéolique	Acide abiétique (Mach)	Acide dextro-pimarique (Vesterberg et Mach)
Formule	$C^{14}H^{20}O^2$	$C^{19}H^{28}O^3$	$C^{20}H^{30}O^2$
Analyse — Trouvé (moyenne) :			
C	76,17	78,87	79,31
H	9,28	9,83	10,20
Calculé :			
C	76,36	79,16	79,47
H	9,09	9,72	9,93
Point de fusion	138°	153-154°	210-211°
Pouvoir rotatoire.	inactif	$[\alpha]_D = - 69{,}96$	$[\alpha]_D = + 59{,}2$
Forme cristalline.	Feuillets plus ou moins réguliers, réunis en un conglomérat.	Triclinique, en feuillets analogues au gypse.	Orthorhombique, en mamelons solides.

Acides α et β-silvinoliques

La majeure partie de l'acide brut isolé au moyen du carbonate de sodium est de nature amorphe. En effet, après séparation des cristaux d'acide silvéolique, l'eau-mère ne donne plus aucun dépôt cristallin, même après plusieurs mois de repos. Traitée par une solution alcoolique d'acétate de plomb, elle donne un sel de plomb insoluble dans l'alcool et un sel de plomb soluble. L'acide correspondant au premier sel a été nommé acide α-silvinolique, l'acide correspondant au sel soluble acide β-silvinolique. L'une et l'autre acide sont des poudres légères blanches, amorphes ; ils sont solubles dans tous les dissolvants connus, insolubles dans l'eau.

Leurs solutions alcooliques sont acides et optiquement inactives. L'un et l'autre sont incristallisables. Leur composition est voisine, mais non identique. Ils fondent tous deux au-dessous de 100°.

Acide α-silvinolique

Il commence à suinter à 85°, et est complètement fondu vers 90°. Il donne à l'analyse :

	1	2	3	4	Moyenne	Calculé pour $C^{15}H^{26}O^{2}$
C.	75,88	75,86	75,83	75,76	75,82	75,64
H.	11,04	10,87	11,00	10,97	10,97	10,92

Par titrage, il ne donne qu'un indice d'acide.

Titrage direct. — Trois essais, portant sur 1 gramme de matière, ont exigé 8,2, 8,2 et 8,0 cc. de potasse N/2. Indice d'acide : 229,6, 229,6, 224,0.

Titrage indirect. — Trois essais analogues ont exigé 8,3, 8,2 et 8,25 c. c. de potasse N/2. Indice d'acide, 232,4, 229,6, 231,0.

Saponification à froid. — Trois essais analogues ont exigé 8,3 c. c. (après 24 heures), 8,35 cc. (après 2 × 24 heures), 8,3 c. c. (après 3 × 24 heures). Indice de saponification, 232,4, 233,8, 232,4.

Saponification à chaud. — Trois esssais analogues ont exigé 8,4 c. c. (après 1 heure), 8,35 c. c. (après 2 heures), 8,4 c. c. (après 3 heures). Indice de saponification, 235,2, 233,8, 235,2.

En moyenne, 1 gramme de matière exige 8,3 c. c. de KOH N/2, soit 0,1618 ou 16,18 % de K.

Calculé pour le sel monopotassique de l'acide α-silvinolique : 16,3 %.

Indice d'iode. — Trois essais, portant sur 1 gramme, ont exigé 42,2 c. c., 41,8 c. c., 42,05 c. c. d'iode N/10 ; en moyenne 42 centimètres cubes, soit 53,29 % d'iode.

Calculé pour le dérivé monoiodé de l'acide α-silvinolique : 53,30 %.

Réactions de la cholestérine :

1° Réaction de Salkowski-Hesse. — Chloroforme incolore, acide sulfurique jaune d'or, gouttes incolores.

2° Réaction de Mach. — Résidu rosé, violacé, vert sale.

3° Réaction de Liebermann. — Rouge, violet, bleu, brunâtre, brun jaune.

4° Réaction de Tschugaeff. — Liquide rouge rosé, fluorescence analogue à celle de l'éosine.

Acide β-silvinolique

L'acide β-silvinolique commence à suinter vers 89° et fond complètement à 95°. Il donne à l'analyse :

	1	2	3	4	Moyenne	Calculé pour $C^{14}H^{24}O^{2}$
C.	75,07	74,97	75,02	75,01	75,01	75,00
H.	10,80	10,96	10,94	10,93	10,90	10,71

Titrage direct. — Trois essais, portant chacun sur 1 gramme de matière, ont exigé 8,6 c. c., 8,6 c. c. et 8,7 c. c. de potasse N/2. Indice d'acide : 240,8, 240,8, 243,6.

Titrage indirect. — Trois essais analogues ont exigé 8,7 c. c., 8,85 c. c., 8,8 c. c. ; indice d'acide, 243,6, 247,8, 246,4.

Saponification à froid. — Trois essais analogues ont exigé 8,9 c. c. (après 24 heures), 8,85 c. c. (après 2 × 24 heures), 8,95 c. c. (après 3 × 24 heures). Indice de saponification : 249,2, 247,8, 250,6.

Saponification à chaud. — Trois essais analogues ont exigé 8,9 c. c. (après 1 heure), 8,95 c. c. (après 2 heures), 8,95 c. c. (après 3 heures). Indice de saponification 249,2, 250,6, 250,6.

En moyenne, 1 gramme exige 8,8 c. c. de KOH N/2, contenant 0,1716 gr. de K., soit 17,16 % de K.

Calculé pour le sel monopotassique de l'acide β-silvinolique : 17,4 %.

Indice d'iode. — Trois essais, portant chacun sur 1 gramme de matière, ont exigé 44,3 c. c., 44,6 c. c., 44,5 c. c. d'iode N/10, soit en moyenne 44,5 c. c. = 0,5654 d'iode, soit 56,54 %.

Calculé pour le dérivé monoiodé de l'acide β-silvinolique 56,6 %.

Réactions de la cholestérine :

1° Réaction de Salkowki-Hesse. — Chloroforme incolore, acide sulfurique jaune brunâtre, gouttes incolores.

2° Réaction de Mach. — Résidu rougeâtre, violet puis vert olive.

3° Réaction de Liebermann. — Rouge, violet, bleu, brunâtre, vert jaunâtre.

4° Réaction de Tschugaeff. — Liquide rouge rosé, fluorescence analogue à celle de l'éosine.

L'acide α-silvinolique $C^{15}H^{26}O^{2}$, et l'acide β-silvinolique $C^{14}H^{24}O^{2}$ sont ainsi deux acides homologues.

II. — Silvorésène

Après épuisement de la solution éthérée par les alcalis, et plusieurs lavages à l'eau, l'éther a été évaporé au bain-marie. Il est resté dans la cornue un liquide jaune, d'odeur agréable; c'était un mélange d'essence avec un résène. Leur séparation a été effectuée par distillation avec de la vapeur d'eau, qui a laissé le résène comme résidu.

Nous avons examiné si ce résène ainsi isolé était bien indifférent vis-à-vis des alcalis, en le faisant bouillir avec une lessive de potasse : il n'a point été attaqué. Il présente donc bien la propriété essentielle des résènes : nous l'avons nommé silvorésène. Il est soluble dans tous les dissolvants usuels, y compris l'éther de pétrole et la solution à 80 °/₀ d'hydrate de choral ; mais ce dernier dissolvant ne le dissout qu'à chaud et le conserve par refroidissement, la solution restant colorée en jaune. Il n'a pas été possible de dédoubler ce résène, ni de le faire cristalliser. Sa solution alcoolique est indifférente au tournesol. Son point de fusion est très bas (58-60°).

Le tableau suivant résume les solubilités des constituants de la résine du pinus sylvestris :

Dissolvant	Acide silvéolique	Acide α-silvinolique	Acide β-silvinolique	Silvorésène
Alcool méthylique	soluble	soluble	soluble	soluble
» éthylique	»	»	»	»
» amylique	»	»	»	»
Éther	»	»	»	»
Éther acétique	»	»	»	»
Acide acétique	»	»	»	»
Chloroforme	»	»	»	»
Acétone	»	»	»	»
Éther de pétrole	»	»	»	»
Solution à 80 °/₀ d'hydrate de chloral, froide	peu soluble	peu soluble	peu soluble	presque insoluble
La même, chaude	soluble	soluble	soluble	soluble

III. — Huile essentielle

Après dessiccation sur $CaCl^2$, l'huile essentielle bouillait de 155° à 163°, sa densité était 0,840. Fraîche, c'est un liquide clair, mobile, peu réfringent, d'odeur agréable, miscible en toutes proportions avec l'alcool, l'éther, le chloroforme, etc. A l'état frais, sa réaction est neutre, elle devient acide par un séjour prolongé à l'air. Nous avons obtenu 145 grammes de cette essence.

Résultats généraux

Des faits exposés ci-dessus, il résulte que la résine du pinus sylvestris de Finlande contient :

1° Des acides résiniques, en majeure partie amorphes, que l'on sépare quantitativement en agitant la solution éthérée de la résine avec des solutions de carbonate de sodium. Par cristallisation dans l'alcool, on en sépare :

l'acide silvéolique $C^{14}H^{20}O^2$, cristallisé, monobasique ;

et deux acides amorphes :

l'acide α-silvinolique $C^{15}H^{26}O^2$, monobasique, dont le sel de plomb est insoluble dans l'alcool;
l'acide β-silvinolique $C^{14}H^{24}O^2$, monobasique, dont le sel de plomb est soluble dans l'alcool.

Tous ces acides ont un indice de saponification égal à leur indice d'acide.

2° Un résène, le silvorésène, qui n'a pas été obtenu assez pur pour pouvoir être analysé.

3° Une huile esssentielle.

4° Des traces d'un principe amer, de l'acide succinique et de petites quantités de diverses impuretés.

La composition centésimale de la résine du pinus sylvestris de Finlande est la suivante :

Partie soluble dans le carbonate de sodium (60-62 °/₀)	Acide silvéolique	$C^{14}H^{20}O^2$	1,5 °/₀
	Acide α-silvinolique	$C^{15}H^{26}O^2$	58-60 »
	Acide β-silvinolique	$C^{14}H^{24}O^2$	
Partie insoluble dans le carbonate de sodium (35-36 °/₀)	Huile essentielle		15 »
	Silvorésène		20-21 »
Traces de principe amer, acide succinique, impuretés			1-2 »

Sur la résine du Picea vulgaris (résine de Transylvanie)

Par **MM. Tschirch** et **M. A. Koch.**

(*Archiv. der Pharm.*, t. CCXL, p. 272-287)

La résine du picea vulgaris qui a servi à nos recherches nous a été envoyée par le Dr Rossbach de Schwandorf et provenait de la firme Eisner et Tritsch, de Kronstadt (Transylvanie). Nous n'avons pu obtenir aucun renseignement sur son mode de récolte, mais c'est certainement une résine d'origine pathologique.

Nous avons déjà fait l'étude d'une résine de picea vulgaris (1), mais celle-ci provenait des forêts françaises du Jura. Nous verrons plus loin que ces deux résines ne sont pas identiques.

Matière première

La matière première était un mélange assez malpropre de résine, d'aiguilles, de fragments de bois et d'écorce. Elle avait une odeur aromatique. Nous l'avons purifiée par dissolution dans l'éther, où elle a laissé environ 20 $^0/_0$ d'impuretés. Après évaporation de l'éther, la résine purifiée présentait l'aspect d'une masse d'un rouge brun, soluble dans les alcools éthylique, méthylique, l'acétone, l'éther, le benzol, le chloroforme, le toluol, l'éther acétique, le sulfure de carbone, le tétrachlorure de carbone, l'acide acétique et l'essence de térébenthine.

Titrage direct. — Trois essais, portant sur 1 gramme chacun, ont exigé chacun 4,1 cc. de potasse N/2 ; indice d'acide, 114,8.

Titrage indirect. — Trois essais analogues ont exigé chacun 4,4 cc. ; indice d'acide, 123,2.

Saponification à froid. — Trois essais analogues ont exigé 4,5 cc. (après 24 heures), 4,6 cc. (après 2 × 24 heures), 4,5 cc. (après 3 × 24 heures) ; indice de saponification, 126,0 128,8 126,0.

Saponification à chaud. — Trois essais analogues ont exigé chacun 4,6 cc. (après 1 heure, 2 heures, 3 heures) ; indice de saponification, 128,8.

Indice d'iode. — Trois essais analogues ont exigé 42,8 cc., 42,6 cc., 42,9 cc. d'iode N/10, soit en moyenne 42,8 ; indice d'iode, 54,36.

Distillation sèche

La recherche de l'acide succinique dans les produits de la distillation sèche a été faite en chauffant au bain de sable 100 grammes de résine finement pulvérisée. De 100 à 170°, il passe avec de l'eau une huile jaunâtre de réaction fortement acide et d'odeur aromatique spéciale, représentant 10 $^0/_0$ du poids de matière mis en expérience. De 180 à 210°, il passe des produits plus fortement colorés, brun foncé, très acides, d'odeur analogue à celle de l'acide pyroligneux ; rendement environ 30 $^0/_0$. Au delà de 230°, il passe un liquide brun noir, très fluorescent, d'odeur typique de goudron, à réaction neutre ; rendement, 25-30 $^0/_0$. Enfin, au-delà de 250°, il passe un produit moins foncé, brun jaunâtre, fluorescent et neutre, se solidifiant par refroidissement en une masse pâteuse, présentant une forte odeur de goudron ; rendement, 15 $^0/_0$. Comme résidu il reste du charbon.

Dans les produits acides de cette distillation, on a décelé l'acide acétique par le perchlorure de fer, et aussi par l'acide sulfurique et l'alcool, l'acide formique par le chlorure mercurique et l'azotate d'argent. On y a décelé également l'acide succinique, bien que l'on n'ait observé aucune sublimation sur les parois de la cornue. Dans ce but, les fractions les plus claires et les plus mobiles ont été dissoutes dans l'éther et agitées avec une solution de carbonate de sodium à 5 $^0/_0$. La solution alcaline obtenue, débarrassée d'éther par évaporation, puis acidulée par l'acide sulfurique, fut évaporée à sec, épuisée par l'alcool chaud et débarrassée par filtration du sulfate de sodium. L'alcool fut ensuite chassé par distillation et le résidu fut repris par l'eau. La solution obtenue, traitée par le perchlorure de fer neutre, donnait le précipité brun bien connu de succinate ferrique ; avec le chlorure de calcium et l'alcool, elle donnait un dépôt de succinate de calcium. De même, elle fournissait avec le chlorure de baryum et l'acétate de plomb les réactions caractéristiques de l'acide succinique.

La présence de cet acide dans les produits de la distillation sèche de la résine étudiée est ainsi établie ; mais nous n'avons pu décider si elle préexiste dans cette résine, ou si elle ne prend naissance que pendant la distillation.

Principe amer

Le principe amer contenu dans la résine étudiée a été extrait par l'action répétée de l'eau chaude. Il n'a pu être obtenu cristallisé et nous avons dû nous borner à vérifier sur ces solutions les réactions du chlorure ferrique, de l'acétate de plomb et du tannin.

Méthode de recherches

La méthode employée dans ces recherches a été celle qui a déjà été décrite dans nos publications antérieures.

Détail des recherches. — I. Acides résiniques

A. *Extraction par le carbonate d'ammonium.* — 600 grammes de résine, en solution éthérée, ont été épuisés par une solution de carbonate d'ammonium à 1 $^0/_0$. Trente extractions ont été nécessaires ; elles ont fourni environ 20 grammes d'acide, soit un rendement de 3 $^0/_0$. Cet acide était coloré et il n'a pas été possible de l'obtenir sous forme de poudre parfaitement blanche, bien que nous l'ayons plusieurs

(1) Tschirch et Brüning, *Moniteur Scientifique*, 1er novembre 1901. p. 702.

fois purifié par redissolution dans l'éther, agitation avec du carbonate d'ammonium et reprécipitation par un acide. Après dessiccation, l'acide ainsi purifié était une poudre amorphe légère, sans goût ni odeur, soluble dans tous les dissolvants usuels, sauf l'éther de pétrole et l'eau. Sa solution alcoolique est faiblement acide. Nous l'avons nommé acide picipimarinique.

Nous avons essayé sans succès de le faire cristalliser. Nous avons essayé aussi de le fractionner par la potasse solide ou l'acétate de plomb, mais il s'est montré parfaitement homogène. Il fond à 130-135° et est optiquement inactif.

Réactions de la phytostérine :

1° Réaction de Liebermann. — Colorations rougeâtre, brun rouge, vert olive foncé ;
2° Réaction de Salkowski-Hesse. — Acide sulfurique brun jaune ; chloroforme incolore ; gouttes incolores ;
3° Réaction de Mach. — Résidu vert bleuâtre ;
4° Réaction de Tschugaeff. — Liquide rouge fluorescent ;
5° Réaction de Hirschsohn [1]. — Coloration verte, brun rouge.

L'analyse élémentaire de l'acide picipimarinique a donné :

	1	2	3	4	Moyenne	Calculé pour $C^{12}H^{20}O^{2}$
C.	73,47	73,50	73,59	73,46	73,50	73,47
H.	10,08	10,27	10,48	10,17	10,25	10,20

Titrage direct. — Trois essais portant chacun sur 1 gramme de matière, ont exigé 10,3, 10,2, 10,2 cc. de potasse N/2. Indice d'acide, 288,4, 285,6, 285,6.

Titrage indirect. — Trois essais analogues ont exigé 10,2, 10,3, 10,3 cc. Indice d'acide, 285,6, 288,4, 288,4.

Saponification à froid. — Trois essais analogues ont exigé 10,3 cc. (après 24 heures), 10,4 cc. (après 2 × 24 heures), 10,3 cc. (après 3 × 24 heures). Indice de saponification, 288,4, 291,2, 288,4.

Saponification à chaud. — Trois essais analogues ont exigé 10,2 cc. (après 1 heure), 10,3 cc. (après 2 heures), 10,3 cc. (après 3 heures). Indice de saponification, 285,6, 288,4, 288,4.

En moyenne, 1 gramme de matière exige 10,25 cc. de KOH N/2, contenant 0,1996 gr. de K, soit 19,96 %.

Le sel monopotassique $C^{12}H^{19}KO^{2}$ correspond à 19,89 % de K.

L'acide picipimarinique est ainsi un acide monobasique.

Indice d'iode. — Trois essais portant chacun sur 1 gramme ont exigé 50,8 cc., 50,9 cc., 50,5 cc. d'iode N/10. En moyenne 50,7 cc., ce qui correspond à 64,38 % d'iode.

L'acide monoiodopicipimarinique $C^{12}H^{19}IO^{2}$ correspond à 64,79 % d'iode.

B. *Extraction par le carbonate de sodium.* — Après épuisement de la solution éthérée par le carbonate d'ammonium, nous avons employé des solutions de carbonate de sodium à 1 %. Cinquante opérations ont été nécessaires pour épuiser la matière : elles ont fourni 300 grammes d'acides, soit 50 % de la résine brute. Après purification, cet acide brut se présentait sous la forme d'une poudre blanche, amorphe, soluble dans tous les dissolvants usuels. Sa solution alcoolique était acide.

Titrage direct. — Trois essais de 1 gramme chacun ont exigé 5,9, 5,8, 5,9 cc. de potasse N/2. Indice d'acide : 165,2. 162,4, 165,2.

Titrage indirect. — Trois essais analogues ont exigé chacun 6,2 cc. Indice d'acide : 173,6.

Saponification à froid. — Trois essais analogues ont exigé (après 24 heures, 2 × 24 heures, 3 × 24 heures), chacun 6,2 cc. Indice de saponification : 173,6.

Saponification à chaud. — Trois essais analogues ont exigé (après 1 heure, 2 heures, 3 heures de digestion), chacun 6,2 cc. Indice de saponification : 173,6.

Réactions de la phytostérine :

1° Réaction de Liebermann. — Coloration violet foncé, bleu, bleu gris, vert bleu ;
2° Réaction de Salkowski-Hesse. — Acide sulfurique brun rouge ; chloroforme incolore ; gouttes incolores ;
3° Réaction de Mach. — Résidu vert grisâtre ;
4° Réaction de Tschugaeff. — Liquide rouge, fluorescent ;
5° Réaction de Hirschsohn. — Coloration bleue, brun rouge.

Acide piceapimarique

Pour extraire de l'acide brut un acide cristallisable, nous avons employé le dissolvant qui paraît donner les meilleurs résultats avec les acides résiniques, c'est-à-dire un mélange à parties égales d'alcool éthylique et d'alcool méthylique. Après un long repos, la dissolution de l'acide brut dans ce mélange a donné des cristaux mélangés d'une matière visqueuse et très colorée, qui a rendu la récolte des cristaux purs particulièrement difficile. Ces cristaux forment des mamelons et rappellent par leur

(1) La réaction dont il s'agit, récemment imaginée par le Dr Hirschsohn, se pratique de la façon suivante : 2 à 3 milligrammes de substance sont placés dans un verre de montre avec 1-2 gouttes d'un mélange de 9 parties d'acide trichloracétique et de 1 partie d'acide chlorhydrique concentré, et l'on suit pendant 24 heures les colorations successives qui se manifestent. Avec la phytostérine, cette réaction donne successivement les couleurs suivantes : incolore, violet, bleu améthyste, vert olive.

forme ceux de l'acide pimarique. Après plusieurs recristallisations, leur point de fusion s'est fixé à 145°. Ils sont solubles dans tous les dissolvants organiques usuels, même l'éther de pétrole. Leur solution alcoolique est faiblement acide, et, même à la dose de 5 %, ne fait pas tourner le plan de polarisation. La recherche du méthoxyle par la méthode de Zeisel n'a donné aucun résultat. Contrairement aux indications de Vesterberg, qui a facilement dédoublé, par simple évaporation de sa solution alcoolique, l'acide pimarique en acide dextropimarique (fondant à 210-211°) et acide lævopimarique (fondant à 140-150), nous n'avons pu obtenir un dédoublement analogue de notre acide cristallisé, que nous avons reconnu identique à l'acide piceapimarique déjà trouvé par Tschirch et Brüning dans la térébenthine du Jura, extraite du *Picea vulgaris* (1).

Conservé à l'état sec dans un vase bien clos, cet acide ne paraît subir, même au bout de plusieurs mois, aucune modification.

Son analyse élémentaire a donné :

	1	2	3	4	Moyenne	Calculé pour $C^{20}H^{30}O^2$
C.	79,31	79,47	79,53	79,60	79,48	79,47
H.	9,94	9,99	9,95	9,72	9,90	9,94

La détermination de son poids moléculaire a été faite par la méthode ébullioscopique de Beckmann, en employant comme dissolvant l'acétone (élévation constante, 16°,941) :

1	2	3	4	5	Moyenne	Calculé pour $C^{20}H^{30}O^2$
301	322	288	296	272	296	302

Titrage direct. — 1 gramme d'acide exige 6,68 cc. de potasse N/2. Indice d'acide, 187,04.

Titrage indirect. — 1 gramme d'acide exige 6,7 cc. de potasse N/2. Indice d'acide 187,6.

Saponification à froid. — 1 gramme d'acide, après 24 heures de digestion, exige 6,7 cc. de potasse N/2. Indice de saponification, 187,6.

Saponification à chaud. — 1 gramme d'acide, après 1 heure de digestion, exige 6,7 cc. de potasse N/2. Indice de saponification, 187.6.

En moyenne, 1 gramme d'acide exige 6,7 cc. de potasse N/2, contenant 0,1306 gr. de K, soit 13,06 %. Le sel de potassium $C^{20}H^{29}KO^2$ correspond à 12,82 % de K.

Indice d'iode. — 1 gramme d'acide exige 27,9 cc. d'iode N/10, contenant 0,3543 gr. d'iode, soit 35,43 %. Le dérivé monoiodé $C^{20}H^{29}IO^2$ correspond à 35,52 % d'iode.

Sels de l'acide piceapimarique

Sel de potassium. — Obtenu par l'action de l'acide sur la potasse diluée. La solution saturée obtenue se prend par refroidissement en une masse savonneuse blanche. On en extrait le sel de potassium en très fines aiguilles qui, séchées à 100°, contiennent 11,41 % de K (calculé pour $C^{20}H^{29}KO^2$, 11,47 %).

Sel d'argent. — Obtenu en versant dans une solution alcoolique de l'acide un excès de solution alcoolique d'azotate d'argent, et ajoutant goutte à goutte une solution alcoolique très diluée d'ammoniaque.

Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et l'éther, très soluble dans un petit excès d'ammoniaque, inaltérable à la lumière. Il contient 26,72 % d'argent (calculé pour $C^{20}H^{29}AgO^2$, 26,40 %).

Sel de plomb. — Obtenu en précipitant une solution alcoolique de l'acide par une solution alcoolique d'acétate de plomb. Fines aiguilles insolubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Contient 25,21 % de plomb (calculé pour $[C^{20}H^{29}O^2]^2Pb$, 25,58 %).

Sel de calcium. — Obtenu par l'action du sel de potassium sur le chlorure de calcium. Insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, très soluble dans l'éther. Séché à 100°, il contient 6,31 % de calcium (calculé pour $[C^{20}H^{29}O^2]^2Ca$, 6,23 %).

Réactions de la phytostérine :

1° Réaction de Liebermann. — Coloration rouge cerise, violette, bleue, rouge brun, vert olive ;
2° Réaction de Salkowski et Hesse. — Acide sulfurique jaune brun avec fluorescence, chloroforme incolore, gouttes incolores ;
3° Réaction de Mach. — Résidu violet, vert olive ;
4° Réaction de Tschugaeff. — Liquide rose, fluorescent ;
5° Réaction de Hirschsohn. — Coloration bleue, violette.

L'ensemble des résultats qui précèdent montrent que cet acide cristallisé est un acide pimarique inactif, concordant parfaitement par sa forme cristalline, sa composition, et sa tendance à donner des sels neutres, avec les propriétés de l'acide pimarique inactif déjà connu.

Acides α et β-picipimaroliques

La majeure partie de l'acide brut fourni par les extractions au carbonate de sodium est amorphe. Par une solution alcoolique d'acétate de plomb, il fournit un sel de plomb insoluble dans l'alcool et un sel de plomb soluble. Les deux acides ainsi séparés ont été nommés, le premier acide α-picipimarolique et le second acide β-picipimarolique.

Après purification et dessiccation, ces deux acides sont des poudres amorphes blanches, légères, solubles dans tous les dissolvants organiques ; leur solution alcoolique est acide et optiquement inac-

(1) *Moniteur Scientifique*, 1er novembre 1901, p. 702.

tive, même sous une concentration de 5 %. Leurs points de fusion sont voisins : l'acide α commence à suinter vers 90° et est complètement fondu à 95-96° ; l'acide β commence à suinter à 88° et est complètement fondu à 93-94°.

Réactions de la phytostérine

	Acide α-picipimarolique	Acide β-picipimarolique
1° Réaction de Liebermann . . .	Rouge cerise, violet, bleu, brun jaune.	Rouge cerise, violet, bleu, brun rougeâtre, brun jaune.
2° Réaction de Salkowski et Hesse	Acide sulfurique jaune brunâtre, avec fluorescence ; chloroforme incolore, gouttes incolores.	Acide sulfurique rouge brun, avec fluorescence ; chloroforme incolore, gouttes incolores
3° Réaction de Mach	Résidu vert olive rougeâtre.	Résidu rougeâtre vert bleu.
4° Réaction de Tschugaeff . . .	Liquide rose fluorescent.	Liquide rose fluorescent.
5° Réaction de Hirschsohn . . .	Coloration verte, bleue, rougeâtre.	Coloration verte, bleue, rougeâtre.

Analyse élémentaire

	Acide α-picipimarolique					Acide β-picipimarolique					Calculé pour $C^{18}H^{28}O^2$
	1	2	3	4	Moyenne	1	2	3	4	Moyenne	
C	78,14	78,12	78,18	78,47	78,23	78,69	78,50	78,57	78,49	78,56	78,26
H	10,29	10,53	10,23	10,46	10,38	10,22	10,42	10,21	10,34	10,30	10,15

Indices d'acide et de saponification

	Acide α-picipimarolique			Acide β-picipimarolique		
Titrage direct :						
Trois essais de 1 gr. exigent.	7,2	7,1 de potasse N/2	7,2 c. c.	7,4	7,3 de potasse N/2	7,4 c. c.
Indice d'acide	201,6	198,8	201,6	207,2	204,4	207,2
Titrage indirect :						
Trois essais de 1 gr. exigent.	7,3	7,2	7,2 c. c.	7,4	7,3	7,3 c. c.
Indice d'acide	204,4	201,6	201,6	207,2	204,4	204,4
Saponification à froid :						
Trois essais de 1 gr., durant	24	2 × 24	3 × 24 heures	24	2 × 24	3 × 24 heures
Exigent	7,4	7,2	7,3 c. c.	7,2	7,3	7,3 c. c.
Iudice de saponification . .	207,2	201,6	204,4	201,6	204,4	204,4
Saponification à chaud :						
Trois essais de 1 gr., durant.	1	2	3 heures	1	2	3 heures
Exigent	7,2	7,1	7,1 c. c.	7,4	7,4	7,4 c. c.
Indice de saponification . .	201,6	198,8	198,8	207,2	207,2	207,2
En moyenne, 1 gr. d'acide exige	7,2 cent. cubes = 14,04 % de K			7,4 cent. cubes = 14,22 % de K		
Calculé pour $C^{18}H^{27}KO^2$ . .	14,13 % de K					

Indice d'iode

	Acide α-picipimarolique			Acide β-picipimarolique		
Trois essais de 1 gr. exigent.	36,4	36,0 d'iode N/10	36,2 c. c.	36,6	36,4 d'iode N/10	36,5 c. c.
Moyennes	36,2 cent. cubes			36,5 cent. cubes		
Soit	45,97 % d'iode			46,35 % d'iode		
Calculé pour $C^{18}H^{27}KO^2$. . .	46,01 % d'iode					

C. *Extraction par l'hydrate de potasse.* — Après épuisement de la solution éthérée par les carbonates d'ammonium et de sodium, l'hydrate de potasse ne fournit plus aucune séparation, soit en solution à 1 %, soit même en solution plus concentrée. L'ensemble des constituants acides de la résine a donc été séparé par ces carbonates.

Dans ces essais d'extraction aux alcalis, on voit apparaître une petite quantité de la matière colorante à laquelle est due la coloration de la résine, sous forme d'une poudre rouge, qui se rassemble à la surface de séparation de la couche éthérée et de la couche aqueuse. C'est vraisemblablement une matière analogue au phlobaptène. Elle donne avec l'alcool une solution rouge pourpre, et est reprécipitée par l'eau de cette solution. Elle est insoluble dans l'éther, soluble dans les alcalis dilués et reprécipitable de cette solution par les acides.

II. Picorésène

La solution éthérée, débarrassée de tous ses constituants acides, a été évaporée au bain-marie jusqu'à séparation complète de l'éther. Il reste une masse résineuse, molle, d'odeur aromatique, de couleur jaune rougeâtre, constituée par une huile essentielle et un résène. On les sépare par distillation avec de la vapeur d'eau. Le résidu est inattaquable par les alcalis, à chaud comme à froid. On l'obtient en flocons en versant sa solution alcoolique dans l'eau acidulée. A l'état sec, ce résène est une poudre blanche, sans goût ni odeur, qu'il n'a pas été possible de faire cristalliser. Il est soluble dans la plupart des dissolvants organiques usuels, peu soluble dans l'éther de pétrole ; sa solution alcoolique est neutre ; il fond entre 90 et 95°.

Réactions de la phytostérine :

1° Réaction de Liebermann. — Coloration rougeâtre, brun rouge, brune ;
2° Réaction de Salkowski-Hesse. — Acide sulfurique jaune d'or, avec fluorescence, chloroforme jaunâtre, gouttes non colorées ;
3° Réaction de Mach. — Résidu rougeâtre, vert olive, gris ;
4 Réaction de Tschugaeff. — Liquide incolore, sans fluorescence ;
5° Réaction de Hirschsohn. — Coloration rouge cerise.

Analyse élémentaire :

	Trouvé				Calculé pour
	1	2	3	Moyenne	$C^{19}H^{30}O$
C.	83,23	83,04	83,12	83,13	83,21
H.	10,99	11,14	10,83	10,99	10,95

III. Huile essentielle

L'huile essentielle séparée du résène par distillation avec de la vapeur d'eau, après dessiccation sur le chlorure de calcium, a été fractionnée. Elle passait de 175 à 180°, et son poids spécifique était 0,870. A l'état frais, c'est un liquide jaunâtre très mobile, miscible en toutes proportions avec la plupart des dissolvants organiques ; neutre aux réactifs colorés. Un long séjour à l'air la résinifie et la rend acide. Elle forme 30 % du poids de la résine étudiée.

Etude du produit séparé dans les traitements au carbonate d'ammonium

A la fin des traitements de la solution éthérée par le carbonate d'ammonium, il est apparu au fond de l'entonnoir à séparation un corps insoluble coloré en rouge, présentant très fortement l'odeur de l'huile essentielle ; pensant que ce pouvait être un sel ammoniacal insoluble, nous l'avons traité par de l'éther additionné d'un peu d'acide sulfurique dilué, pour détruire ce sel et mettre l'acide en liberté. Cet essai ne donne aucun résultat, non plus qu'un essai fait avec HCl. Des essais de dissolution par le carbonate de sodium et par la potasse caustique furent aussi infructueux.

Cette matière fut alors chauffée avec de la vapeur d'eau pour éliminer par distillation l'huile essentielle, et il resta un corps jaunâtre, sans action sur les alcalis, même à chaud, et présentant par conséquent les propriétés d'un résène. Il donnait lieu aux mêmes réactions que le picorésène cité plus haut et possédait la même composition :

	Trouvé			Calculé pour
	1	2	Moyenne	$C^{19}H^{30}O$
C.	83,21	82,92	83,07	83,21
H	10,96	10,95	10,94	10,95

Résultats généraux

Il résulte des faits qui précèdent, que la résine de Transylvanie contient :

1° Des acides résiniques libres, dont l'un est cristallisé, les autres amorphes.

Les extractions au carbonate d'ammonium permettent de séparer l'acide picipimarinique, amorphe, de formule $C^{12}H^{20}O^{2}$.

Les extractions au carbonate de sodium fournissent trois acides :

L'acide piceapimarique, cristallisé, de formule $C^{20}H^{30}O^2$, correspondant parfaitement à l'acide pimarique déjà connu.

Les acides α et β-picipimaroliques, isomères, amorphes, de formule $C^{18}H^{28}O^3$.

2° Un résène, le picorésène $C^{19}H^{30}O$.

3° Une huile essentielle.

4° Des traces d'une matière amère, de l'acide succinique, une matière colorante, de l'eau et des impuretés.

Quantitativement, sa composition est la suivante :

Partie soluble dans le carbonate de sodium (52 °/₀)	Passant dans le carbonate d'ammonium :	
	Acide picipimarinique $C^{12}H^{20}O^2$. . . .	3 °/₀
	Passant dans le carbonate de sodium :	
	Acide piceapimarique $C^{20}H^{30}O^2$	2 »
	Acides α et β-picipimaroliques $C^{18}H^{28}O^2$.	47 »
Partie insoluble dans le carbonate de sodium (45 °/₀)	Huile essentielle	30 »
	Picorésène $C^{18}H^{30}O$	15 »
Traces de matière amère, acide succinique, matière colorante, eau et impuretés		3 »

Si l'on compare ces résultats avec ceux contenus dans le travail de Tschirch et Brüning, sur la térébenthine du Jura, provenant aussi du picea vulgaris, nous trouvons que ces deux résines possèdent le même acide cristallin, l'acide piceapimarique $C^{20}H^{30}O^2$. Les acides amorphes diffèrent ainsi que les résènes :

	Térébenthine du Jura	Résine de Transylvanie
Acide passant dans le carbonate d'ammonium	Acide piceapimarinique $C^{13}H^{20}O^2$	Acide picipimarinique $C^{12}H^{20}O^2$
Acides passant dans le carbonate de sodium :		
Acide cristallisé	Acide piceapimarique $C^{20}H^{30}O^2$	Acide piceapimarique $C^{20}H^{30}O^2$
Acides amorphes	Acides α et β-piceapimaroliques $C^{25}H^{44}O^2$	Acides α et β-picipimaroliques $C^{18}H^{28}O^2$
Résène	Jurorésène $C^{21}H^{36}O$	Picorésène $C^{19}H^{30}O$

Nous n'avons pu encore élucider la cause de ces différences. Peut-être la résine de Transylvanie provient-elle d'une variété particulière du picea vulgaris.

A ce point de vue, nous avons étudié les résidus végétaux auxquels se trouvait mêlée, à son arrivée, la résine qui a fait l'objet de notre étude, et qui, comme nous l'avons vu, y entraient pour 20 °/₀ environ. Leur étude morphologique et anatomique nous a montré d'abord que ces résidus étaient à peu près uniquement des fragments d'écorce et des aiguilles de conifères. Les aiguilles étaient identiques, morphologiquement et anatomiquement, à celle du picea vulgaris Lk (picea excelsa [Lam.] Link, pinus abies L., pinus picea Duroi, pinus excelsa Lam., abies excelsa D. C.). Leur section, examinée au microscope, présente la forme rhombique caractéristique. Leur longueur est d'environ 11 millimètres, leur largeur 0,5 mm., leur épaisseur 0,2 mm., alors que des échantillons de picea vulgaris, provenant du Jardin botanique de Berne, donnent pour la longueur des aiguilles 8 à 12 millimètres, pour la largeur 0,5 mm., pour l'épaisseur 0,2 mm. L'examen des fragments d'écorce, fait comparativement avec des fragments authentiques de picea vulgaris, conduit à la même conclusion. Il n'est donc pas douteux que la résine étudiée ne provienne du picea vulgaris ou d'une variété de cet arbre.

Sur la résine du Pinus Palustris Müll. (résine d'Amérique).

Par MM. A. Tschirch et Fr. Koritschoner.

(*Archiv. der Pharm.*, t. CCXL, p. 568).

Nous devons la matière première employée dans ces recherches à l'obligeance du regretté prof. Trimble, de Géorgie. Le Pinus Palustris (Longleaf Pine ou pin à longues feuilles) est la source la plus importante des produits résineux d'Amérique, et notamment de la colophane américaine ; il occupe une grande étendue de territoire dans le sud des Etats-Unis.

La résine brute qu'il fournit est incolore ou jaune paille, avec la consistance du miel et une odeur et un goût sensibles de térébenthine. La meilleure qualité est obtenue pendant la première année d'ex-

ploitation ; c'est la résine vierge, virgin dip ou soft white Gum. Le produit de l'année suivante, la résine jaune, yellow dip, est notablement plus foncée, plus visqueuse et plus pauvre en essence.

Matière première

L'échantillon étudié était un mélange de résine assez molle avec des fragments d'écorce et du sable. Ces impuretés, qui ont été éliminées par dissolution dans l'éther, formaient 5 °/₀ de son poids. Après évaporation de l'éther, il restait une masse homogène jaune, soluble dans l'éther, l'alcool, l'acétone, le chloroforme, le benzol, le toluol, le sulfure de carbone et le chlorure de carbone ; incomplètement soluble dans l'éther de pétrole ; insoluble dans l'eau, mais lui cédant une matière amère.

Titrage direct				
Volume de potasse N/2 nécessaire pour saturer 1 gramme. . . .	2,84	2,86	2,93	2,89 centimètres cubes
Indice d'acide	79,57	80,08	82,04	80,92
Titrage indirect				
Volume de potasse N/2 nécessaire pour saturer 1 gramme. . . .	3,15	2,90	3,22	3,18
Indice d'acide	88,20	81,20	90,16	89,04

Saponification à froid			
Volume de potasse N/2 nécessaire pour saponifier 1 gramme. . .	5,37	5,28	5,32 centimètres cubes
Durée de la saponification . . .	24 heures	2 × 24	8 × 24 heures
Indice de saponification	150,36	147,84	148,96
Saponification à chaud			
Volume de potasse N/2 nécessaire pour saponifier 1 gramme. . .	6,01	5,90	6,39 centimètres cubes
Durée de la saponification . . .	1 heure	2 heures	3 heures
Indice de saponification	168,28	165,20	178,92
Indice d'iode			
Volume d'iode N/10 nécessaire pour 1 gramme de matière	68,94	69,22	69,48 centimètres cubes
Indice d'ode	87,56	87,90	88,23

Distillation sèche

100 grammes de résine brute ont été chauffés au bain de sable dans une cornue tubulée munie d'un thermomètre. Vers 120°-160°, il passe, avec de l'eau, 10 grammes d'une huile jaunâtre d'odeur aromatique agréable, à réaction acide. Entre 160° et 220°, il passe 25 grammes d'un liquide plus foncé, très acide, ayant une odeur piquante désagréable. De 220° à 250° passe un distillat d'un brun noirâtre, ayant l'odeur du goudron, fortement fluorescent, neutre aux réactifs colorés. — Au delà de 250° passent 15 grammes d'un distillat plus clair, neutre et très fluorescent, se solidifiant dans le récipient par refroidissement en une masse pâteuse qui présente l'odeur du goudron. Il reste un résidu charbonneux.

Dans les produits acides de la distillation, on a reconnu l'acide acétique par le chlorure ferrique, par l'acide sulfurique et l'alcool et par la réaction du cacodyle ; l'acide formique par l'azotate d'argent et le chlorure mercurique. A aucun moment, on n'a observé la formation d'un sublimé d'acide succinique ; mais on a pu isoler et identifier cet acide parmi les produits distillés. Dans ce but, les produits acides de la distillation ont été dissous dans l'éther et agités avec une solution de carbonate de sodium à 1 °/₀. La couche aqueuse, débarrassée par évaporation de l'éther entraîné, fut acidulée par l'acide sulfurique, évaporée à sec, reprise par l'alcool absolu chaud et débarrassée par filtration du sulfate de sodium insoluble. La solution alcoolique fut enfin évaporée à sec et reprise par l'eau. Cette solution donne avec le chlorure ferrique, le chlorure de calcium, le chlorure de baryum, l'acétate de plomb, les précipités caractéristiques de succinates. Il est donc certain que l'acide succinique existe dans les produits de la distillation sèche ; mais nous n'avons pu décider s'il préexiste dans la résine ou s'il prend naissance pendant la distillation sèche. Cette dernière explication paraît être la plus vraisemblable.

Le produit goudronneux, solide à froid, qui passe au-dessus de 250°, nous a fourni, quelque temps après la distillation, la matière d'une observation importante : nous avons remarqué que ce produit, très fluorescent, était traversé par une quantité de cristaux foliacés brillants, d'aspect analogue à celui des cristaux de naphtaline. Pour débarrasser ces cristaux de la masse, assez semblable à du suif, qui les entoure, nous avons soumis cette masse à des pressions dans un endroit frais, lavé à l'éther le résidu de ces pressions ; nous l'avons ensuite dissous dans l'alcool chaud et fait cristalliser par refroidissement. Il se sépare des cristaux d'un éclat nacré, à fluorescence bleue, que l'on purifie de nouveau. On obtient finalement des cristaux complètement dénués de goût et d'odeur, fondant à 98°.

Ils donnent à l'analyse :

	Trouvé	Calculé pour $C^{18}H^{18}$
C.	92,05	92,30
H	7,51	7,69

C'est donc du rétène. On sait que le rétène $C^{18}H^{18}$ peut être représenté par l'une ou l'autre des deux formules développées :

```
CH (2); CH 1, 3 CH; C, 4 CH; CH 10, C; CH 9, C; C, 5 C — C(CH3)(CH3); CH3 — C 8, 6 CH; CH (7)
```

ou

```
CH3  CH3
   CH
   |
   C          CH
C  5          6
CH 4 C           7 CH
CH 3   C      8 C
               |
              CH3
CH 2       9 CH
   1  C  10
  CH     CH
```

Nous avons confirmé les résultats de l'analyse en préparant le picrate de ce carbure par l'action, sur sa solution alcoolique, d'une solution alcoolique d'acide picrique : il s'est déposé au bout de peu de temps des aiguilles d'un jaune orange, fondant à 124°. Ce sont bien là les caractères du picrate de rétène. D'après la littérature chimique, en effet, le rétène fond à 98,5°, et son picrate à 124°.

On sait, d'autre part, que la distillation sèche de la colophane donne, jusqu'à 300°, de l'essence de résine, et, au delà de 300°, de l'huile de résine. Ces produits paraissent donc être les produits de décomposition des acides résiniques, spécialement de l'acide abiétique et de ses compagnons. D'après Bruhn (1), l'huile de résine contient, avec un peu de colophène, un corps qui résulte d'une transformation simple de la molécule abiétique. Dans cette hypothèse, Bruhn admet pour le pinène la formule de Wagner et Baeyer, et considère le colophène comme un dipinène :

```
                CH3                            CH3
                |                              |
                C ——— CH                       CH ——— CH
C20H32 = CH<    CH3 >C< >CH — CH<    CH3 >C< >CH2
                CH3                            CH3
                CH2 ——— CH                     CH2 ——— CH
```

Le passage de ce corps à l'acide sylvique $C^{20}H^{30}O^2$ résulte, d'après lui, de l'oxydation d'un groupe méthyle, donnant l'acide :

```
                  COOH                         CH3
                  |                            |
                  C ——— CH                     CH ——— CH
C20H30O2 = CH<    CH3 >C< >CH — CH<    CH3 >C< >CH2
                  CH3                          CH3
                  CH2 ——— CH                   CH2 ——— CH
```

Maly (2) ayant montré que les acides cristallisables extraits de la colophane par l'alcool augmentent de poids à l'air, Bruhn a basé sur ce fait une nouvelle hypothèse : il admet qu'un second groupe méthyle du même noyau est oxydé à son tour avec élimination de gaz carbonique, et que l'acide sylvique se transforme ainsi en acide abiétique. Ce dernier acide peut, d'après cela, être représenté par les deux formules de constitution ci-après, dont la seconde paraît la plus vraisemblable :

```
                                      CH3
                                      |
     CH ——— CH                        CH ——— CH
CH<     CH3  >C< >CH — HC<      CH3 >C< >CH2
     COOH                        CH3
     CH ——— CH                        CH ——— CH
```

(1) Bruhn. — *Chem. Zeitung*, 1900, p. 1105. — (2) Maly. — *Liebigs Annalen*, CLXI, p. 115 ; 1872.

```
                                                CH³
                                                |
                 CH ——————— CH                 CH ——————— CH
                //            \\              /    CH³       /  \
C¹⁹H²⁸O² = CH<                  >C — CH<          >C<      >CH²
                \              /              \    CH³       \  /
                 CH² ——————— CH                 CH² ——————— CH
                              |
                              CH — CH³
                              |
                              COOH
```

Quand l'acide abiétique perd du gaz carbonique, il en résulte un corps qui n'a besoin que de perdre deux atomes d'hydrogène (ce qui peut probablement se produire sous l'influence de la chaleur) pour donner le carbure

```
                                                    CH³
                                                    |
               CH ——————— CH                        CH ——————— CH
              //            \\                     /    CH³       /  \
C¹⁸H²⁶ = CH<                  >C ———————— CH<          >C<      >CH²
              \             /                     \    CH³       \  /
               CH² ——————— CH                       CH ——————— CH
                             \                     /
                              CH² ——————— CH²
```

c'est-à-dire un dérivé du phénanthrène. Or, nous avons trouvé dans l'huile de résine, produit de décomposition de l'acide abiétique, le rétène, c'est-à-dire le 8 méthyl-5 méthoéthylphénanthrène, ce qui met en évidence les relations étroites du noyau phénanthrène avec l'acide abiétique et les acides résiniques extraits de la résine du Pinus Palustris.

Tschirch (1) a montré, d'autre part, que l'acide abiétique et l'acide pimarique sont en relation étroite avec un noyau tricyclique, et indiqué les formules hypothétiques qui se rattachent à cette conception. Il remarque que l'acide pimarique, chauffé avec de l'acide iodhydrique et du phosphore, donne des terpènes ; que, d'autre part, l'acide abiétique, distillé sur de la poudre de zinc, donne de la naphtaline : donc les acides résiniques des conifères contiennent le noyau naphtalique et le noyau terpénique. Cette coexistence de ces deux noyaux est réalisée dans le Fichtelite, un carbure qui a été trouvé dans les troncs fossiles du pinus uliginosa ; sa formule de constitution est la suivante :

```
              CH²     CH²
             /    \   /    \
         CH²        CH        CH²
          |         |          |
          |         |          |
         CH²        CH        CH
             \    /    \    /    \
              CH²       CH         CH — CH³
                        |          |
                        |          |
           C³H⁷ — CH                CH²
                        \          /
                            CH²
```

De cette formule, Tschirch déduit celle des acides abiétique et pimarique, dans l'hypothèse où ces acides contiennent, non des groupes COOH, mais des groupes OH :

```
OH. C /CH² \ C /CH² \ C. OH
    ||        ||        ||
CH³ — C \ CH² / C \ CH / C \ CH — CH³
                    |          |
          C³H⁷ — C \ CH² / CH²

            Acide abiétique
```

```
OH. C /CH² \ C /CH² \ C. OH
    ||        ||        ||
C²H⁵ — C \ CH² / C \ CH / C \ CH — CH³
                     |          |
           C³H⁷ — CH \    / CH²
                       CH²

            Acide pimarique
```

(1) Tschirch. — *Journal de pharmacie et de chimie*, novembre 1900.

et la décomposition de ces corps, suivant l'endroit où s'effectuera la rupture, fournira le noyau naphtalique ou le noyau terpénique :

CH^3 C^3H^7 CH^3 C^3H^7

Cette hypothèse trouve une nouvelle confirmation dans ce fait que nous avons trouvé le rétène parmi les produits de la distillation sèche de la résine d'Amérique. Car nous n'avons besoin que d'échanger les groupes CH^3 et $CH(CH^3)^2$ du noyau terpénique pour obtenir pour l'acide abiétique la formule suivante,

C^3H^7 — CH — CH^2 (5, 6) ; CH^3 (7, 8)

OH. C (3) — CH^2 (4) — C — CH — C — CH — CH^3

CH^3 — C (2) — CH^2 (1) — C — CH^2 (10) — C (9). OH

ou

C^3H^7 — CH — CH^2 — CH^2

COOH — CH^2 — C — CH — C — CH — CH^3

CH^3 — C — CH^2 — C — CH^2 — CH

dans laquelle la position des groupes OH, ou du groupe COOH, et de l'un des groupes CH^3, reste indéterminée.

Cette formule dérive de celle d'un hydrorétène :

C^3H^7 — CH — CH^2 — CH^2

$C^{18}H^{26}$ = CH — CH^2 — C — CH — C — CH — CH^3

CH — CH^2 — C — CH^2 — CH

Tschirch a enfin émis l'hypothèse que, parmi les constituants des résines de conifères, les résènes sont les seuls qui dérivent directement des terpènes. Si l'on combine l'hypothèse de Tschirch avec celle de Bruhn, une relation analogue peut être admise entre les acides résiniques et les terpènes.

Principe amer

Le principe amer contenu dans la résine du Pinus Palustris en a été extrait par l'action répétée de l'eau chaude, et évaporation des solutions obtenues. Nous n'avons pu l'obtenir à l'état cristallisé, et nous avons dû nous contenter de vérifier sur ses solutions les réactions caractéristiques du chlorure ferrique, de l'acétate de plomb et du tannin.

Méthode de recherches

La méthode employée dans ces recherches est celle qui a servi déjà dans nos recherches antérieures : dissolution dans l'éther, extractions par le carbonate d'ammonium à 1 %, puis par le carbonate de sodium à 1 %, puis par la potasse à 1 %. Les savons obtenus ont été décomposés par l'acide chlorhydrique dilué, et les acides ainsi isolés ont été lavés, séchés et soumis à des essais de cristallisation dans divers dissolvants. La solution éthérée ainsi débarrassée de ses constituants acides contient encore l'essence et un résène, que l'on sépare par distillation dans un courant de vapeur d'eau.

Détail des recherches. — I. Acides résiniques

A. *Extractions par le carbonate d'ammonium.* — 580 grammes de résine brute, dissous dans l'éther et traités par une solution de carbonate d'ammonium à 1 %, ont exigé 138 extractions avant de ne

plus rien céder à cette solution : il en est résulté 26 grammes d'acide brut, qui, lavé et séché, se présentait sous la forme d'une poudre blanche légère, dénuée de goût et d'odeur. Il ne fond qu'à 110°, mais commence à brunir et à suinter dès 95°. Il est soluble dans la plupart des dissolvants organiques usuels, partiellement soluble dans l'éther de pétrole. Les essais entrepris pour le faire cristalliser dans un mélange d'alcools méthylique et éthylique, dans l'éther ou dans d'autres dissolvants, sont restés infructueux ; des essais faits avec l'éther de pétrole ont donné un résultat particulier : l'acide ne s'y dissout pas complètement, mais, la partie insoluble étant éliminée par filtration, le filtrat, abandonné à l'évaporation, abandonne quelques cristaux environnés d'une masse brune visqueuse. Le manque de matière ne nous a pas permis de purifier et d'étudier ces cristaux, mais ce résultat suffit à montrer que le produit des extractions au carbonate d'ammonium n'est pas homogène et comporte au moins deux acides distincts.

Réactions de la phytostérine.

1° Réaction de Liebermann. — Coloration rouge cerise, rouge brunâtre, vert jaunâtre.

2° Réaction de Salkowski et Hesse. — Chloroforme incolore, acide sulfurique rouge foncé, gouttes incolores.

3° Réaction de Mach — Coloration violette, rouge, vert jaunâtre.

4° Réaction de Tschugaeff. — Liquide d'abord rougeâtre, puis rouge foncé et fluorescent. Après un long repos, il se trouble, mais la fluorescence persiste.

5° Réaction de Hirschsohn. — Résidu vert, rouge sale.

Analyse élémentaire.

	Trouvé 1	2	3	Moyenne	Calculé pour $C^{13}H^{20}O^2$
C	75,44	75,36	75,10	75,30	75,00
H	9,42	9,37	9,25	9,34	9,62

Nous avons nommé cet acide, acide palabiénique.

Titrage direct.

1 gramme de matière exige 6,71 cc. de potasse N/2. Indice d'acide, 187,99.

Titrage indirect.

1 gramme de matière exige 6,85 cc. de potasse N/2. Indice d'acide, 191,80.

Saponification à froid.

1 gramme de matière, après 24 heures de digestion, exige 8,49 cc. de potasse N/2. Indice de saponification, 237,72.

Saponification à chaud.

1 gramme de matière, après	1 heure	2 heures	3 heures de digestion
exige	9,20	8,14	7,94 cent. cubes de potasse N/2
Indice de saponification	257,60	227,00	222,00

1 gramme neutralise donc, après une heure de digestion à chaud, 9,20 cc. de potasse N/2, contenant 0,1794 gr. de K, soit 17,94 %.

Calculé pour le sel monopotassique $C^{13}H^{19}KO^2$, 18,75 % de K.

Une saponification chaude plus prolongée paraît donner lieu à des décompositions.

Indice d'iode.

1 gramme de matière exige 52,10 cc. d'iode N/10, soit 0,6616 d'iode. Indice d'iode, 66,16.

Calculé pour le dérivé monoiodé $C^{13}H^{19}IO^2$. 61,05.

B. *Extraction par le carbonate de sodium.* — Il a fallu 49 extractions au carbonate de sodium à 1 % pour épuiser les acides restant dans la solution éthérée après traitement par le carbonate d'ammonium. Le produit purifié était une poudre blanche légère, amorphe, fondant à 105-112°, mais commençant à suinter vers 100°. Il est soluble dans les dissolvants organiques usuels ; sa solution alcoolique est acide et optiquement inactive.

Titration directe			
Volumes de potasse N/2 nécessaires pour 1 gramme	6,24	6,26	6,24 centimètres cubes
Indice d'acide	174,72	175,28	174,72
Titration indirecte			
Volumes de potasse N/2 nécessaires pour saturer 1 gramme	6,26	6,26	6,29
Indice d'acide	175,28	175,28	176,12

Saponification à froid			
Durée de l'opération	24 heures	2 × 24 heures	8 × 24 heures
Volume de potasse N/2 nécessaire pour saponifier 1 gramme	7,30	7,50	7,88 centimètres cubes
Indice de saponification	204,00	210,00	221,00
Saponification à chaud			
Durée de l'opération	1 heure	2 heures	3 heures
Volume de potasse N/2 nécessaire pour saponifier 1 gramme	7,22	8,00	8,42 centimètres cubes
Indice de saponification	202,00	224,00	235,00

Réactions de la phytostérine.

1° Réaction de Liebermann. — Coloration rougeâtre, rouge carmin, violet, bleu sale.

2° Réaction de Salkowski-Hesse. — Chloroforme incolore, acide sulfurique faiblement rougeâtre, pas de coloration des gouttes.

3° Réaction de Mach. — Résidu rouge, vert sale.

4° Réaction de Tschugaeff. — Liquide rougeâtre fluorescent.

5° Réaction de Hirschsohn. — Coloration verte, brun sale.

Acide palabiétique

Par dissolution dans un mélange d'alcool méthylique et éthylique, l'acide brut a donné, après plusieurs semaines de repos dans un endroit froid, un produit cristallisé. Celui-ci correspondait, comme forme cristalline, à la description donnée par Graber, dans le travail classique de Mach, pour l'acide abiétique. Son étude cristallographique et optique, faite par le Dr Hugi, assistant à l'institut de géologie et minéralogie de l'université de Berne, a donné les résultats suivants : « Feuillets d'environ 4 millimètres de diamètre et à contours irréguliers. Ils paraissent incolores par transparence et présentent par réflexion une vague teinte jaunâtre. Forte réfraction ; double réfraction considérable, car les bords amincis de ces feuillets donnent des couleurs interférentielles allant du premier au sixième ordre. Cristaux biaxes, signe positif, grand angle des axes. Faces parallèles des feuillets fortement inclinées sur la bissectrice positive. »

Leur point de fusion est à 153°-154° si l'on chauffe lentement ; par chauffage rapide, il s'élève à 160°.

Il est remarquable que les auteurs indiquent pour le point de fusion de l'acide abiétique des nombres très divers variant de 135° (Flückiger) à 165° (Maly). Mach, auquel est due la formule actuelle de l'acide abiétique, a trouvé pour le point de fusion des nombres variant avec son mode de préparation. Par passage d'acide chlorhydrique sec dans une solution alcoolique de colophane, il a obtenu un acide fondant à 153°-154° ; l'acide obtenu au moyen d'alcool à 68° fondait à 139°-140°. Mach attribue ces différences au plus ou moins grand degré de pureté de l'échantillon étudié. Nous avons recherché si ces variations sont dues uniquement à la présence d'impuretés, ou si le mode de préparation et de purification a une influence sur elles. Nous avons préparé cet acide cristallisé, au moyen des méthodes classiques, soit à partir de la colophane d'Amérique, soit à partir de la résine du Pinus Palustris, et nous avons trouvé que l'acide obtenu au moyen d'alcool à 68° fond toujours à 143°-144°, tandis que celui obtenu par l'acide chlorhydrique ne fond qu'à 153°-154°. L'acide obtenu par la première méthode était sous forme de croûtes cristallines, l'autre donnait des cristaux triangulaires bien nets. Nous avions ainsi trois acides obtenus par des méthodes distinctes, dont deux présentaient le même point de fusion, le troisième ayant un point de fusion différent :

	Point de fusion
A. — Acide préparé por la méthode de Tschirch	153°-154°
B. — Acide préparé par l'alcool à 68°	143°-144°
C. — Acide préparé par le gaz chlorhydrique	153°-154°

L'étude polarimétrique de ces trois échantillons a montré, d'autre part, que l'acide A est inactif, les deux autres étant lœvogyres :

	Pouvoir rotatoire
Acide A	$[\alpha]_D = 0$
Acide B	» — 68,42°
Acide C	» — 85,14°

Il est à présumer, d'après cela, que l'acide de Tschirch a perdu son pouvoir rotatoire au cours de son traitement par les alcalis ; les deux autres ne sont pas identiques, mais seulement isomères. On peut donc conclure de là que les variations du point de fusion sont dues, au moins en partie, à la méthode de préparation de l'acide.

L'acide préparé comme il a été dit plus haut est soluble dans tous les dissolvants organiques. Sa solution alcoolique rougit le tournesol.

La recherche du méthoxyle n'a pas donné de résultats ; de même pour les essais faits en vue d'obtenir un dérivé acétylé : ces derniers essais nous ont fourni seulement l'acide initial, avec un peu d'une masse résineuse, qui paraît être un produit de décomposition de l'acide palabiétique, trop peu stable pour supporter sans dommage la température nécessaire pour l'acétylation.

L'acide bien purifié se colore assez vite en jaune pâle, même à l'abri de l'air et de la lumière.

Analyse élémentaire.

	Trouvé					Calculé pour	
	1	2	3	4	Moyenne	$C^{20}H^{30}O^2$	$C^{19}H^{28}O^2$
C	79,09	79,20	79,08	79,03	79,10	79,47	79,16
H	9,89	9,87	9,91	9,90	9,89	9,94	9,72

Détermination du poids moléculaire.

Nous avons employé la méthode ébullioscopique de Beckmann, avec l'acétone comme dissolvant :

Trouvé						Calculé pour
1	2	3	4	5	Moyenne	$C^{20}H^{30}O^2$
306	294	282	302	286	294	302

Titration directe.

1 gramme d'acide exige 6,50 cc. de potasse N/2. Indice d'acide, 182,00.

Saponification à froid.

1 gramme d'acide, après 24 heures de digestion, exige 10,54 cc. de potasse N/2. Indice de saponification, 295,28.

Saponification à chaud.

1 gramme d'acide, après 1 heure de digestion, exige 11,46 cc. de potasse N/2. Indice de saponification, 320,88.

Par saturation simple, 1 gramme d'acide exige 6,50 cc. de potasse N/2, contenant 0,1266 gr. de K, soit 12,66 %. Le sel monopotassique $C^{20}H^{29}KO^2$ correspond à 12,91 % de potassium.

Indice d'iode.

0,2 gr. d'acide exige 25,96 cc. d'iode N/10, contenant 0,3296 gr. d'iode. Indice d'iode, 164,80.

Le dérivé tétraiodé de l'acide $C^{20}H^{30}O^2$ correspond à 168,22 % d'iode.

Sels de l'acide palabiétique

Sel acide de potassium. — Il a été obtenu en traitant une solution alcoolique saturée de l'acide pur par de la potasse diluée, jusqu'à neutralisation au tournesol. Cette solution fut mise à cristalliser, et les croûtes blanches obtenues furent purifiées par plusieurs recristallisations.

Elles contiennent 3.17 % de potassium. Calculé pour $C^{20}H^{29}KO^2$, $3C^{20}H^{30}O^2$, 3,12 %.

Sel d'argent. — Obtenu en traitant une solution alcoolique de l'acide par un excès de solution alcoolique de nitrate d'argent, et ajoutant goutte à goutte une solution alcoolique très diluée d'ammoniac. Le sel d'argent se précipite en flocons blancs, que l'on dessèche à 70°-80°.

Il contient 26,35 % d'argent. Calculé pour $C^{20}H^{29}AgO^2$, 26,41 %.

Sel de plomb. — Obtenu en précipitant une solution alcoolique de l'acide par une solution alcoolique d'acétate de plomb.

Flocons blancs, contenant 25,46 % de plomb.

Calculé pour $[C^{20}H^{29}O^2]^2Pb$, 25,31 % de plomb.

Réactions de la phytostérine.

1° Réaction de Liebermann. — Coloration rouge, violette, brun sale.
2° Réaction de Salkowski-Hesse. — Chloroforme incolore ; acide sulfurique jaune brun, avec fluorescence, gouttes sans coloration appréciable.
3° Réaction de Mach. — Résidu violet, rouge, vert olive.
4° Réaction de Tschugaeff. — Liquide rouge fluorescent.
5° Réaction de Hirschsohn. — Coloration vert clair, brun sale.

Acides α et β palabiétinoliques

L'eau mère des cristallisations de l'acide précédent fournit deux acides amorphes, que l'on sépare par une solution alcoolique d'acétate de plomb. L'acide donnant un sel de plomb insoluble a été nommé acide α-palabiétinolique ; l'acide donnant un sel de plomb soluble a été appelé acide β-palabiétinolique.

A l'état pur, ces deux acides sont des poudres blanches, sans goût ni odeur, incristallisables, solubles dans tous les dissolvants organiques. Ils commencent à suinter vers 90° et sont complètement fondus à 95°.

Réactions de la phytostérine. Elles sont les mêmes pour les deux acides :

1° Réaction de Liebermann. — Coloration rouge, bleuâtre, violet, brun sale.
2° Réaction de Salkowski-Hesse. — Chloroforme incolore, acide sulfurique rouge brun, avec fluorescence ; gouttes sans coloration appréciable.
3° Réaction de Mach. — Résidu rougeâtre, violet, vert sale.
4° Réaction de Tschugaeff. — Liquide rose fluorescent.
5° Réaction de Hirschsohn. — Résidu verdâtre, rouge sale.

	Acide α palabiétinolique			Acide β palabiétinolique		
Analyse élémentaire	1	2	Moyenne	1	2	Moyenne
C.	77,30	77,54	77,42	77,17	77,27	77,22
H.	9,49	9,69	9,59	9,58	9,49	9,53
Calculé pour $C^{16}H^{24}O^2$ { C	77,41					
Calculé pour $C^{16}H^{24}O^2$ { H	9,67					
Titration directe						
Volume de potasse N/2 nécessaire pour saturer un 1 gramme	6,92 centimètres cubes			6,8 centimètres cubes		
Indice d'acide	193,76			190,40		
Quantité de potassium correspondante	13,45 %			13,25 %		
Calculé pour $C^{16}H^{23}KO^2$	13,63 %					
Saponification à froid						
Durée de l'opération	24 heures			24 heures		
Volume de potasse N/2 nécessaire pour saponifier 1 gramme	8,80 centimètres cubes			8,40 centimètres cubes		
Indice de saponification	246,40			235,20		
Saponification à chaud						
Durée de l'opération	1 heure			1 heure		
Volume de potasse N/2 nécessaire pour saponifier 1 gramme	11,14 centimètres cubes			10,68 centimètres cubes		
Indice de saponification	311,92			299,04		
Indice d'iode						
Volume de solution d'iode N/10 nécessaire pour 0,2 gramme	10,24 centimètres cubes			10,15 centimètres cubes		
soit pour 100 grammes	65,00 d'iode			64,45 d'iode		
Calculé pour le dérivé monoiodé de $C^{16}H^{24}O^2$	66,14					

Palorésène

Après épuisement par les alcalis de la solution éthérée, celle-ci a été abondamment lavée à l'eau, et l'éther a été éliminé par évaporation. Il reste un résidu jaune foncé, d'odeur aromatique, que l'on a distillé dans un courant de vapeur d'eau. Il reste, après le départ de l'essence, un corps jaune visqueux, résistant, à froid comme à chaud, à l'action des alcalis caustiques. Il ne nous a pas été possible de l'obtenir sous forme solide. Ce résène est de couleur brune claire, avec une faible fluorescence ; il est transparent, sans odeur appréciable. Sa coloration foncée ne nous a pas permis d'essayer avec lui d'autre réaction que celle de Hirschsohn.

Huile essentielle

La majeure partie de l'huile essentielle a été obtenue dès le premier jour par la distillation en présence de vapeur d'eau dont il a été question plus haut ; le reste ne s'est séparé qu'après deux semaines de distillation. Séchée sur du chlorure de calcium, cette essence était un liquide incolore et mobile, d'odeur caractéristique, de densité 0,864, bouillant de 155° à 172°, soluble dans l'éther, le chloroforme, le benzol, le sulfure de carbone ; soluble dans un notable excès d'alcool. Elle est dextrogyre, tandis que la résine brute et l'acide palabiétique sont lœvogyres. A l'état frais, elle est neutre ; par un long repos à l'air, elle se résinifie et devient acide. Rendement, environ 20 %.

Résultats généraux et composition quantitative

Il résulte des faits qui précèdent que la résine du Pinus Palustris contient :

I. Des acides résiniques libres.

L'acide palabiénique $C^{13}H^{20}O^2$, extrait par le carbonate d'ammonium ;

L'acide palabiétique $C^{20}H^{30}O^2$, cristallisé, extrait par le carbonate de sodium ;

Les acides α et β palabiétinoliques, $C^{16}H^{24}O^2$, amorphes, extraits par le carbonate de sodium.

II. Un résène, qui n'a pas été obtenu assez pur pour l'analyse.

III. Une huile essentielle.

IV. Un principe amer, des impuretés et de l'eau.

Quantitativement, sa composition est la suivante :

Partie soluble dans le carbonate de sodium	Acide palabiénique	5 %
	Acide palabiétique	6-7 »
	Acides α et β palabiétinoliques	53-57 »
Partie insoluble dans le carbonate de sodium	Résène	10 »
	Huile essentielle	20-22 »
Principe amer, impuretés et eau		2-3 »

Production de rétène à partir de l'acide abiétique.

Par **M. Alb. Vesterberg**.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, XXXVI, p. 4200 ; **1903**).

Le rétène, hydrocarbure de formule $C^{18}H^{18}$, se trouve, comme on sait, soit dans quelques résines fossiles de conifères que l'on rencontre dans les dépôts de tourbe ou de lignite, soit dans les produits de la distillation sèche du bois des conifères, soit dans les goudrons que fournit cette distillation. Déjà Kraus, et plus tard Fritsche, ont pensé qu'il existe des relations d'origine entre le rétène et les résines des conifères ; néanmoins, ce dernier a vainement cherché à préparer le rétène à partir de la colophane par distillation sèche et surchauffe des vapeurs (1).

Ces relations entre le rétène et la colophane ont été établies par une expérience de Kelbe (*Ber. der deut. chem. Ges.*, t. XI, p. 2174 ; 1878). Il a chauffé le produit à point d'ébullition élevé de la distillation sèche de la colophane, l'huile de résine, avec du soufre à 200° environ, ce qui a donné lieu à un abondant dégagement d'hydrogène sulfuré et d'oxysulfure de carbone. Le résidu a donné à Kelbe, par distillation à température élevée, un produit se solidifiant sous forme cristalline, qui, pressé et recristallisé dans l'alcool, donne des feuillets nacrés fondant à 94°-95°. Bien que Kelbe n'ait publié aucune analyse de cette substance, il est très vraisemblable que c'est le rétène. D'après Kelbe, la même substance s'obtient par l'action du perchlorure de phosphore sur l'huile de résine. Il est à noter qu'elle ne peut être distillée sans décomposition, mais qu'elle se transforme en un carbure fondant à 86°, qui cristallise dans l'alcool en aiguilles et correspond à peu près à la formule $(C^{10}H^{11})^n$, comme on peut le déduire des données de Kelbe, qui n'indique aucune formule. Je n'ai pas pu trouver dans la littérature de recherches ultérieures sur la même substance ; mais il existe un brevet de la Société « Aktiengesellschaft für Chemische Industrie », à Rheinau, pays de Bade (*Ber. der deut. chem. Ges.*, t. XI, p. 553 Ref. ; 1888), relatif à l'extraction du rétène de l'huile de résine par chauffage avec du soufre : il prendrait naissance, dans ce cas, à partir du tétrahydrorétène de l'huile de résine.

Les données de Kelbe m'ont engagé à étudier l'action du soufre sur un constituant bien défini de la colophane, l'acide abiétique. Mes premiers essais, effectués en chauffant l'acide avec le tiers de son poids de soufre à 200-250°, et distillant ensuite, ne m'ont donné que des traces d'une substance analogue au rétène. Les modifications ci-après indiquées à ce premier mode opératoire ont donné de meilleurs rendements.

50 grammes d'acide abiétique cristallisé, mélangés avec la moitié de son poids de soufre, ont été chauffés dans une cornue spacieuse. Vers 200° commence un vif dégagement d'hydrogène sulfuré, pendant que distillent quelques gouttes d'une huile d'odeur infecte, des traces d'eau, et une substance incolore et cristalline. Quand le dégagement gazeux a cessé, on fait monter progressivement la température jusque vers 250°, puis on distille dans le vide (sous une pression de 20 millimètres de mercure). Le point d'ébullition reste quelque temps constant entre 260° et 270°, et il se dépose dans le col de la cornue une masse jaunâtre, cristalline, pesant de 11 à 12 grammes. En poussant plus loin la distillation, on voit la température s'élever progressivement, pendant que le distillat, qui ne se solidifie plus à l'état cristallin, devient de plus en plus visqueux et finit par ressembler à de la poix.

Le produit cristallin distillé, dissous dans l'éther, a été agité avec une lessive de soude, ce qui a éliminé des impuretés acides, amorphes et fortement colorées. Après séparation de l'éther par distillation, le résidu a été dissous dans l'alcool bouillant, ce qui a laissé un résidu d'une petite quantité d'une huile brun jaunâtre. La solution alcoolique s'est solidifiée par refroidissement en abandonnant des cristaux tabulaires. Deux recristallisations dans l'alcool chaud ont fourni ainsi une certaine quantité (environ 3,2 gr.) de rétène très pur. En tenant compte de la quantité laissée dans les eaux mères, le rendement total peut être évalué à environ 8-10 $^0/_0$.

Le rétène a été identifié de la manière suivante. Il fondait à 98-99°, et donnait des feuillets cristallins d'un bel éclat nacré, peu solubles dans l'alcool froid, très solubles dans l'alcool chaud. Sa combinaison picrique préparée d'après Ekstrand formait des aiguilles cristallines jaune orangé, fondant à 127° (Ekstrand indique 123°-124°), et contenant presque exactement la quantité calculée d'acide picrique, comme on l'a vérifié par titrage à la soude alcoolique. 1 gramme du carbure oxydé par l'acide chromique en liqueur acétique d'après la méthode de Bamberger et Hooker, a donné une quantité abondante de rétène-quinone en prismes plats et en feuillets d'éclat presque métallique, d'une belle couleur rouge orangé (2), qui, après quelques cristallisations dans le chloroforme et l'alcool, avaient un point de fusion constant à 198°, et, chauffés avec de l'alcool et de la lessive de soude, présentaient exactement la réaction des orthodicétones signalée par Bamberger et Hooker.

On peut donc être assuré que l'acide abiétique doit être envisagé tout au moins comme l'une des substances mères du rétène, aussi bien du rétène naturel que de celui que l'on trouve dans le goudron de conifères.

Comme, grâce aux belles recherches de Bamberger et Hooker, le rétène est actuellement un corps de constitution bien connue, on peut s'attendre à ce que la transformation de l'acide abiétique en rétène jette quelque lumière sur la constitution des acides résiniques des conifères, ainsi que sur celle des diterpènes qui en sont indubitablement voisins.

Je me propose de continuer l'étude de ces questions et notamment de l'action du soufre sur les autres substances résineuses et sur les diterpènes.

---

(1) Comme l'ont déjà indiqué Fritsche et Ekstrand, il n'est pas impossible, bien que la chose ne soit pas démontrée, que la métanaphtaline de Pelletier et Walter, trouvée par ces auteurs dans l'huile de résine bouillant entre 280° et 350°, ne soit formée principalement de rétène.

(2) Bamberger et Hooker. — (*Ann. der Chem.*, t. CCXXIX, p. 117) décrivent la rétène-quinone comme des aiguilles ou des prismes plats, et ne l'obtiennent en feuillets que dans des cas tout particuliers, tandis que ma substance cristallise presque toujours en feuillets dans le chloroforme ou l'alcool. Je n'ai point encore trouvé l'explication de ces différences.

MÉTALLURGIE

La grosse métallurgie à l'Exposition de 1900 (1).

Par M. Arthur Lodin.

Ingénieur en chef au corps des mines.

(*Suite*) (2)

Alliages à base de zinc.

La Société anonyme des alliages Cothias, à Ivry-Port (Seine), fabrique, au moyen d'alliages de composition variée, où le zinc joue, semble-t-il, un rôle prédominant, des moulages d'une exécution assez parfaite pour pouvoir être utilisés sans retouches dans la construction mécanique, tout en étant d'un prix bien inférieur à celui des moulages en bronze.

Depuis longtemps, on employait, pour la confection d'objets n'exigeant qu'une faible résistance mécanique, tels que les mesures pour liquides, les têtes de siphons, etc., des alliages très fusibles, composés essentiellement d'étain, de plomb et d'antimoine, parfois avec une petite quantité de cuivre.

On avait essayé d'obtenir des alliages plus résistants en forçant la proportion de cuivre ou bien en faisant intervenir le zinc, mais on rencontrait des difficultés spéciales dues à l'absorption de l'oxygène par le métal tenu en fusion prolongée et à l'inégalité de l'oxydation des divers éléments de l'alliage. Il se formait à la surface du bain une quantité considérable d'oxydes ; la composition de l'alliage se modifiait progressivement et la dissolution, dans sa masse, d'une partie des oxydes produits diminuait sa fluidité. Le métal devenait pâteux et presque impossible à couler ; aussi les alliages de ce genre n'avaient-ils guère été employés jusqu'ici que comme alliages antifriction, moulés en sable.

Pour limiter leur oxydation et empêcher la dissolution des oxydes qui auraient pu se former, il était rationnel d'introduire dans le bain de petites quantités de corps énergiquement reducteurs, soit l'aluminium, soit certains phosphures métalliques, soit enfin ces deux éléments simultanément.

En forçant la proportion de l'aluminium, sans addition de phosphure, on peut obtenir des alliages légers et résistants, mais relativement chers.

La Société des alliages Cothias revendique en outre l'addition éventuelle de petites quantités de manganèse, de titane ou de tungstène, en vue de modifier les propriétés des alliages qu'elle fabrique mais il ne semble pas qu'elle ait recours bien souvent à de pareilles additions.

Elle emploie couramment, pour les pièces exigeant une résistance de 12 à 18 kilogrammes par millimètre carré, un alliage d'une densité un peu supérieure à 7 et contenant :

Cuivre	160
Etain	50
Zinc	750
Plomb	40
Total	1000

Pour obtenir une résistance de 16 à 20 kilogrammes, avec une densité de 2,8 à 3, elle emploie un alliage de 22 d'aluminium, 1 de cuivre et 2 d'étain ; pour des résistances de 18 à 22 kilogrammes, avec une densité moyenne, un alliage formé de 10 d'aluminium, 1 de cuivre, 9 de zinc et 5 d'étain.

Pour pouvoir livrer à bas prix des moulages susceptibles d'être employés sans retouches dans la petite construction mécanique, il faut non seulement régler convenablement la composition de l'alliage à employer, mais aussi réduire au minimum les frais de main-d'œuvre. C'est à quoi la Société des alliages Cothias est parvenue en substituant aux moules en sable des moules métalliques convenablement étudiés. L'établissement de pareils moules est d'autant plus difficile que le point de fusion de l'alliage à mouler est plus élevé et, par suite, le retrait plus considérable. Étant donné qu'une température de 700 à 1 000 degrés est nécessaire pour la fusion de certains des alliages Cothias, la solution du problème a été fort délicate et a exigé de longs tâtonnements qui ont souvent quintuplé, pour le premier outillage, le montant du prix de revient normal. Mais, en compensation, les avantages obtenus ont été considérables ; avec des alliages qui coûtent, à l'état brut, la moitié seulement du prix du laiton, on a pu réduire le prix de revient de la plupart des pièces ainsi fabriquées au centième de sa valeur primitive.

Un pareil écart devait amener, après les tâtonnements du début, un développement rapide de la fabrication. Aussi le chiffre d'affaires de l'usine d'Ivry a-t-il atteint 945 401 francs en 1899, pour un personnel de 150 ouvriers en moyenne, transformant 75 tonnes de métaux par mois.

Une partie importante de l'usine est, il est vrai, occupée par la fabrication mécanique des plombs de douane, réalisée au moyen d'un appareil ingénieusement disposé. Nous n'avons pas à insister ici sur cette fabrication qui se rattache à la Classe 65.

---

(1) La publication du rapport (groupe XI, classe 64) de M. Arthur Lodin dans ses parties principales, vient compléter l'étude de nos collaborateurs sur l'Exposition de 1900.

(2) Voir *Moniteur Scientifique*, janvier 1904, p. 41 ; mars 1904, p. 256.

La Société des alliages Cothias a obtenu une médaille d'argent dans la Classe 64.

La fabrication des petites pièces mécaniques par moulage dans des moules métalliques était représentée à l'Exposition, non seulement par la Société des alliages Cothias, mais aussi par la Franklin Manufacturing Company, à Syracuse (État de New-York). Cet important établissement s'était malheureusement borné à exposer quelques spécimens de sa fabrication, d'une exécution fort remarquable, sans fournir aucune indication sur les alliages et sur les procédés employés. Il a obtenu une médaille d'argent dans la Classe 64.

Métallurgie de l'aluminium.

La fabrication de l'aluminium a pris un développement énorme depuis une dizaine d'années ; la production de ce métal est passée d'un chiffre d'environ 70 tonnes en 1889 à 6 048 tonnes en 1899. Ce total se répartit ainsi entre les divers pays producteurs :

Etats-Unis	2 948
France	1 000
Grande-Bretagne	500
Suisse	1 600
Total	6 048

En même temps le prix de vente du kilogramme s'abaissait de 40 francs à 2 fr. 50.

L'aluminium a été découvert en 1827 par Wöhler, qui l'avait obtenu par la réaction du potassium sur le chlorure d'aluminium. Produit de cette manière, il se présentait sous la forme d'une poudre grise, ou de petits globules métalliques, impurs, très altérables et impropres à tout usage.

Ce fut Sainte-Claire Deville qui obtint le premier, en 1854, de l'aluminium pur, en masses assez importantes pour qu'on pût se rendre compte de ses véritables propriétés. Il arriva à ce résultat en substituant au potassium le sodium et au chlorure d'aluminium le chlorure double d'aluminium et de sodium. Les matières premières de la nouvelle formule métallurgique étaient bien plus faciles à préparer et à manipuler que celles employées par Wöhler ; leur réaction, moins violente, était en outre régularisée par l'emploi d'un fondant spécial, la cryolithe, qui n'a jamais cessé depuis de jouer un rôle essentiel dans la fabrication de l'aluminium.

En même temps, Deville achevait de constituer la métallurgie de l'aluminium et de la rendre réellement pratique en signalant la matiére première qui devait lui servir de base, la bauxite ; il indiquait en même temps une formule de fabrication de l'alumine pure qui est restée en usage jusqu'à ces derniers temps.

Pendant vingt-cinq ans environ, à partir de la publication des travaux de Deville, la production de de l'aluminium resta très limitée. Le prix du kilogramme de ce métal, qui était de 300 francs en 1856, s'abaissa lentement à une centaine de francs, par suite des améliorations de détail introduites dans la pratique du procédé ; il ne pouvait descendre sensiblement au-dessous de ce chiffre que par la mise en usage de nouvelles méthodes.

A partir de 1880, divers inventeurs proposèrent à cet effet, les uns, des procédés chimiques, comme Castner, Netto, etc., les autres, comme Grabau, des procédés mixtes, à la fois chimiques et électrolytiques. Leurs méthodes ne sont pas restées assez longtemps en usage pour qu'il ait été possible d'en apprécier la valeur réelle ; elles ont été remplacées, avant fonctionnement régulier, par des méthodes plus simples, fondées sur l'emploi direct de l'électricité.

En 1889, la victoire définitive de ces dernières méthodes sur les procédés chimiques n'était plus douteuse ; on pouvait hésiter seulement entre diverses formules, employant toutes l'électricité comme source d'énergie, mais différant considérablement dans les détails.

A cette époque, on appliquait encore le procédé Cowles, caractérisé par la production de ferro-aluminium ou de cupro-aluminium, au moyen de la réduction de l'alumine par le charbon à la haute température développée par l'arc voltaïque. La fabrication des alliages d'aluminium a été abandonnée ; la production du métal isolé, par électrolyse d'un bain de sels haloïdes, à base d'aluminium et de métaux alcalins, est seule pratiquée aujourd'hui.

Bunsen et Matthiessen avaient posé, il y a longtemps déjà, les principes généraux régissant l'application de la méthode. Pour obtenir régulièrement, par électrolyse d'un mélange de sels haloïdes en fusion, un métal aussi léger et aussi oxydable que le magnésium ou l'aluminium, il faut régler la composition de l'électrolyte de façon que celui-ci soit presque aussi fusible que le métal à obtenir et possède une densité un peu inférieure à celle de ce métal. Si cette dernière condition n'était pas remplie, les globules métalliques, à peine isolés, viendraient s'oxyder à la surface du bain.

Faute de satisfaire à cette dernière condition, plusieurs des formules d'électrolytes fusibles, proposées à partir de 1888 pour la production de l'aluminium, n'ont donné que de mauvais résultats. La cryolithe, par exemple, est à la fois trop dense et trop peu fusible pour pouvoir être employée seule.

D'autres mélanges, dont la fusibilité avait été augmentée par des additions de chlorures alcalins, présentaient l'inconvénient de manquer de stabilité, à cause de la volatilisation relativement rapide de ces derniers composés.

Il semble que ce soit cet inconvénient qni ait fait renoncer à l'application des divers procédés présentés par M. Minet, à l'Exposition de 1889 La protection des parois de la cuve par mise en dérivation, qui caractérisait ces procédés, n'a guère d'intérêt aujourd'hui, étant donnés que ces parois sont protégées par des revêtements en carbone et suffisamment refroidies extérieurement pour que le bain électrolytique ne puisse se maintenir liquide à leur contact.

En fait, les diverses usines qui produisent actuellement de l'aluminium emploient, pour la composition de leurs bains électrolytiques, des formules qui diffèrent peu les unes des autres bien qu'elles

soient désignées tantôt sous le nom de procédé Hall, tantôt sous celui de procédé Héroult. Elles reposent sur l'emploi d'un mélange de cryolithe, de fluorure de calcium et de fluorure d'aluminium en proportions variables, réglées de manière à satisfaire le mieux possible aux conditions posées ci-dessus. Le bain étant maintenu à l'état liquide par le passage du courant, on y pratique des additions progressives d'alumine pure et calcinée. Un excès de ce dernier corps rendrait le bain pâteux et le travail incommode; une proportion insuffisante augmenterait considérablement le travail d'électrolyse par relèvement du voltage.

Pour obtenir du métal pur, on commence par fondre le mélange dans une cuve spéciale, où l'on sépare une petite quantité d'aluminium, concentrant toutes les impuretés du bain. On transvase ensuite le mélange fondu dans les cuves de la série normale. L'extraction de l'aluminium, réuni au fond de chacune de ces cuves, se fait de préférence par puisage, au moyen de cuillers en fer.

Le métal brut, déjà débarrassé presque complètement des fluorures au moment de la coulée, grâce à un tour de main spécial, est refondu dans des creusets en graphite placés dans des fours à vent, le plus souvent sans addition, quelquefois avec un peu de cryolithe. Quand on veut opérer sur de grandes quantités, on se sert de fours à réverbère dont la sole est construite en briques de magnésie. La coulée se fait soit dans des moules en sable, pour l'obtention de pièces de formes variées, soit dans des lingotières en fonte quand on veut produire simplement des lingots destinés à l'élaboration mécanique.

Dans la fabrication des moulages, il faut tenir compte de ce que la contraction de l'aluminium fondu est de 2 % en moyenne, c'est-à-dire presque triple de celle du bronze. Pour éviter des manques de matière, on est obligé de ménager de nombreux jets de coulée surmontés de masselottes suffisantes pour bien nourrir la pièce. Ces jets doivent être cylindriques, ou même évasés à leur partie inférieure, de manière à éviter leur obstruction.

Les lingots destinés au laminage sont coulés dans des lingotières verticales, à surfaces intérieures bien rabotées et enduites de graphite ou de craie. Ces précautions ont pour but d'éviter la production de défauts superficiels qui ne feraient que s'aggraver au cours du laminage.

La méthode décrite ci-dessus est celle appliquée aux Etats-Unis par la Pittsburg Reduction Company, qui a son siège social à Pittsburg (Pensylvanie) et ses usines près des chutes du Niagara, sur lesquelles elles prélèvent une puissance de 7 000 chevaux. Cette société, qui est actuellement le premier producteur d'aluminium dans le monde entier, s'était bornée à exposer quelques spécimens de sa fabrication. Le côté intéressant de son exposition était la pureté de certains des lingots qui y figuraient. On peut s'en rendre compte par le tableau suivant, indiquant la composition des types de métal exposés par la Pittsburg Reduction Co., d'après les indications fournies pour cette société.

	Métal extra pur	Numéro 1	Numéro 2
Aluminium	99,77	99,67	95,00
Silicium	0,16	0,26	2,85
Fer	0,07	0,07	2,00
Cuivre	traces	traces	0,07
Totaux	100,00	100,00	99,92

Les deux sociétés qui fabriquent l'aluminium en Angleterre et en France avaient fourni, sur les procédés qu'elles appliquent, des renseignements intéressants à reproduire.

Les matières premières pour la fabrication de l'aluminium sont, par ordre d'importance, l'alumine pure et anhydre, le charbon d'électrodes, enfin, les fluorures divers destinés à l'alimentation des bains.

Ces derniers ne représentent qu'un poids relativement faible. L'un d'eux, le fluorure de calcium, est une matière très répandue dans la nature et de prix relativement modéré; il sert d'ailleurs, indirectement, à la production du fluorure d'aluminium que l'on prépare avec l'alumine pure et l'acide fluorhydrique. La cryolithe se maintient à un prix notablement plus élevé, à cause du monopole de fait que possède l'exploitation d'Ivigtut.

La fabrication des charbons d'électrodes est tantôt une annexe des usines produisant l'aluminium, tantôt une industrie indépendante. Elle a eu jusqu'ici pour base l'agglomération soit de graphite des cornues à gaz, soit de certains anthracites très purs, obtenue par une addition de brai suivie d'une compression à la presse hydraulique, et d'une cuisson à une température assez élevée pour faire distiller la partie volatile du brai.

Depuis peu de temps, un autre procédé de fabrication a été créé aux Etats-Unis, comme annexe à la production du carborundum. Il consiste à produire d'abord du graphite artificiel en faisant passer un courant électrique intense à travers une colonne horizontale de grenailles d'anthracite contenant une assez forte proportion, 20 % par exemple, de cendres, soit siliceuses, soit, de préférence, ferrugineuses. La présence d'une certaine proportion de fer accélère en effet la transformation du carbone en graphite.

Ce dernier produit, une fois obtenu, est aggloméré avec du brai, comme dans la fabrication ordinaire; mais les prismes préparés sont placés de nouveau dans le four électrique, sous une couche de menu coke et transformés en une masse compacte de graphite. La qualité des électrodes ainsi obtenues est supérieure à celle des électrodes préparées par l'ancien procédé et leur prix de revient est un peu inférieur.

Dans cette fabrication, on emploie comme matière première non seulement le graphite artificiel, mais aussi le siliciure de carbone amorphe et pulvérulent qu'on obtient toujours en proportion notable dans la fabrication du siliciure cristallisé (carborundum). Portée à une température très élevée, cette

substance perd peu à peu, par volatilisation, le silicium qu'elle contient et se transforme en graphite.

L'alumine pure s'obtient généralement aujourd'hui par le procédé Bayer, qui ne diffère du procédé Deville que par le mode de précipitation de l'alumine préalablement amenée à l'état d'aluminate de sodium. Deville avait indiqué l'emploi de l'acide carbonique pour déplacer l'alumine de la solution alcaline, le carbonate de sodium obtenu devant être ramené à l'état de soude caustique avant de rentrer dans la fabrication. Bayer a démontré que l'intervention de l'acide carbonique n'était pas nécessaire et que l'aluminate de sodium, en solution suffisamment étendue, se décomposait spontanément au contact de l'alumine hydratée, jusqu'à ce qu'il ne restât en dissolution que 25 à 30 °/₀ de la proportion initiale d'alumine. Le liquide restant contient surtout de l'hydrate de soude, avec une certaine quantité d'aluminate non décomposé ; on le concentre pour le faire servir au traitement d'une nouvelle quantité de bauxite.

A l'usine de Lorne, près Belfast, appartenant à la British Aluminium Company Limited, le procédé est appliqué dans les conditions suivantes. La matière première utilisée est la bauxite de Glenravel (comté d'Antrim) contenant 56 °/₀ d'alumine, 3 °/₀ d'oxyde de fer, 12 °/₀ de silice, 3 °/₀ d'acide titanique et 26 °/₀ d'eau, avec addition d'une certaine proportion de bauxite rouge du Var. Le mélange est broyé, passé à un tamis à mailles de 0,006 m. d'ouverture, puis calciné dans un four rotatif incliné, du type Oxland-Hocking. On évite de chauffer assez pour rendre l'alumine insoluble. L'attaque du minerai calciné s'effectue sous l'action d'une solution de soude caustique, de densité 1,45, dans des lessiveurs cylindriques à axe horizontal ayant 1,50 m. de diamètre et 3,30 m. de long, en tôle rivée de 0 m. 16 d'épaisseur. Ces cylindres sont à double enveloppe et à introduction de vapeur entre leurs deux parois ; ils sont munis d'agitateurs, constitués par des bras calés sur un axe horizontal qui traverse un des fonds du cylindre par l'intermédiaire d'un presse-étoupes. On charge d'abord la solution, puis on met en mouvement les agitateurs et on introduit peu à peu la bauxite calcinée, à raison de 3 tonnes par lessiveur. On ferme l'orifice de chargement, puis on introduit la vapeur à une pression de 5 à 6 kilogrammes dans l'enveloppe. On maintient cette pression de deux à trois heures en entretenant le mouvement des agitateurs ; au bout de ce délai, l'attaque est terminée. En ouvrant un robinet supérieur, on fait monter le liquide, par sa propre tension de vapeur, dans des réservoirs situés en haut du bâtiment. On y dilue la solution à la densité de 1,23, puis on la filtre à travers des filtres-presses. Le résidu, composé principalement de silico-aluminate de sodium et d'oxyde de fer, est rejeté. Le liquide est filtré de nouveau à travers une couche de pâte de bois, placée dans des cuves revêtues de plomb, de 3 mètres sur 1,80 m. en plan, avec 0,70 m. de profondeur ; cette couche, placée à 0,15 m. au-dessus du fond, est préparée en faisant bouillir 25 kilogrammes de pâte de bois avec de l'eau et en étalant, sur un tamis à mailles de 0,003 m. d'ouverture, la bouillie assez claire ainsi obtenue.

Après cette dernière filtration, la solution est dirigée dans des cuves en tôle rivée, cylindriques, ayant environ 4 mètres de diamètre et 6 mètres de haut, et munies d'agitateurs à axe vertical. On laisse au fond une certaine quantité d'alumine hydratée provenant d'une opération précédente. Agitée au contact de l'alumine, la solution précipite la plus grande partie de celle qu'elle contient, 70 °/₀ en moyenne au bout de 37 heures. On arrête alors le mouvement des agitateurs et on décante la liqueur à peu près claire, puis on l'envoie à une batterie de filtres-presses. On enlève ensuite la fraction du précipité en excédent sur la quantité initiale, et on la fait passer dans les mêmes filtres-presses ; on l'y lave méthodiquement pour en extraire la soude le plus complètement possible et on y fait passer de l'air à une pression de 5 à 6 kilogrammes pour expulser l'eau. On sèche et on calcine vers 1 100 degrés, de manière à amener l'alumine à l'état condensé, non hygrométrique. La calcination s'effectue dans des réverbères dont la sole a 6 mètres de long et 1,80 m. de large ; le séchage a été fait préalablement sur la voûte des fours. La solution sodique, appauvrie en alumine, a une densité de 1,2 environ ; on la concentre à la densité de 1,45 dans des appareils à quadruple effet, et on la renvoie ensuite au traitement de la bauxite calcinée.

Le même procédé est appliqué par la Société électro-métallurgique française à son usine de Gardanne, dans des conditions économiques un peu différentes. Le combustible est plus cher qu'à Larne, mais la bauxite rouge du Var, qu'on emploie exclusivement, donne un meilleur rendement que le mélange employé à Larne et consomme moins de soude caustique.

Les deux sociétés que nous venons de citer ont d'ailleurs adopté des formules de travail sensiblement identiques. Toutes deux ont recours à des sources hydrauliques d'énergie pour développer l'électricité servant à la production de l'aluminium.

La British Aluminium Co. Ltd. s'est installée à Foyers, près du Loch Ness (Ecosse). Pour tirer le meilleur parti de la chute de 115 mètres que forme en ce point la rivière du même nom, elle a acheté 3 100 hectares de terrain et s'en est servie pour créer un vaste réservoir pouvant contenir 6 millions de mètres cubes d'eau. Ce réservoir a permis de maintenir les 7 turbines en fonctionnement continu pendant la période sèche de l'année 1899. Chacune des turbines développe 700 chevaux et commande une dynamo à courant continu de même puissance. Les emplacements de deux autres turbines du même type sont déjà préparées.

La Société électro-métallurgique française a cessé de fabriquer de l'aluminium dans son ancienne usine de Froges ; elle a, au contraire, développé cette fabrication à La Praz (Savoie), où elle dispose de 12 000 chevaux. Elle en emploie déjà 8 000 pour la production de l'aluminium et compte arriver bientôt à utiliser le reste pour le même usage.

Les deux sociétés fabriquent elles-mêmes leurs électrodes, l'une à Greenock, l'autre à Champ (Isère). Mais la Société française limite son activité à la production de l'aluminium en lingots, tandis que la Société anglaise pousse très loin l'élaboration du métal et livre au commerce des produits très divers, tels que moulages, fils, feuilles, tubes, etc. Elle fabrique même une assez grande quantité de moulages en bronze d'aluminium.

Ses ateliers de refonte et d'élaboration sont installés à Milton, près Stoke-on-Trent (Staffordshire), dans les bâtiments qui avaient servi aux essais du procédé Cowles. Ils sont situés avantageusement au point de vue du prix de revient de la houille, ainsi qu'à celui des transports, l'usine étant sur le Trent and Mersey Canal et raccordée à la station de Milton, du North Stafforshire Railway.

L'aluminium, arrivant de l'usine de Foyers, est refondu dans des creusets en graphite, contenant 225 kilogrammes de métal et placés dans 11 fours à vent. La refonte se fait ordinairement sans addition aucune, parfois avec un peu de cryolithe pour faciliter la séparation de certaines impuretés. L'emploi de la cryolithe a l'inconvénient d'accentuer l'absorption de silicium qui autrement est très faible. On peut employer comme combustible du coke assez léger, puisqu'il y a tout intérêt à éviter une élévation de température exagérée. On obtient une certaine quantité d'écumes qu'on refond pour en extraire l'aluminium ; le résidu, formé surtout de cryolithe, est renvoyé à Foyers. L'installation de Milton permet de couler journellement 4 tonnes de lingots, soit pour le commerce, soit pour le laminage à l'usine.

On a vu que la coulée de ces derniers lingots doit se faire dans des lingotières fermées, à surfaces parfaitement rabotées et enduites de graphite, soit de craie. Au moment de la coulée, le métal doit être à une température aussi peu supérieure que possible à son point de fusion ; les lingotières ont été préalablement chauffées. On démoule les lingots aussitôt après solidification, et on les jette dans l'eau froide pour leur faire subir une espèce de trempe qui paraît les rendre plus malléables. On peut les forger aussi bien à froid qu'à chaud, mais la température la plus convenable est caractérisée par le commencement de la carbonisation d'un morceau de bois dur appuyé sur le métal.

La laminage se fait ordinairement à froid, sans emploi d'un lubrifiant quelconque ; il nécessite de fréquents recuits à une température d'un rouge assez sombre pour être à peine visible dans l'obscurité. L'usine de Milton possède six trains dont les diamètres de cylindres varient de 0,35 m. à 0,55 m. avec des largeurs de table comprises entre 0,50 m. et 1,20 m. Le diamètre le plus courant est celui de 0,45 m. Avec les cylindres de 0,35 m. de diamètre, on a pu laminer des feuilles d'une épaisseur un peu supérieure à un millième de millimètre et d'une longueur de 18 à 27 mètres.

L'usine possède deux fours à recuire ; la chambre de recuit, chauffée en moufle, a, pour l'un, 1,50 m. sur 3 mètres en plan, pour l'autre, 2,25 m. sur 4 mètres. On y passe d'abord les platines, épaisses de 0,03 m. environ, pour les découper plus facilement, puis les feuilles, après chaque passe de laminage, jusqu'à l'épaisseur de 0,006 m. Au-dessous de cette épaisseur, les recuits ne s'opèrent plus qu'à des intervalles plus éloignés.

Le décapage est une opération indispensable lorsqu'on veut obtenir des feuilles, soit polies, soit mates, présentant un aspect satisfaisant. Il s'effectue au moyen de solutions tantôt acides, tantôt alcalines, et se termine par des lavages à l'eau pure. L'usine de Milton emploie, pour ce service, des cuves de 3,60 m. de long sur 0,90 m. de large.

Elle livre l'aluminium au commerce non seulement sous la forme de lingots ou de produits laminés, mais aussi sous celle de moulages dont le poids peut atteindre 2 tonnes. Son atelier de fonderie possède une batterie de fours à creusets du même type que ceux de l'atelier de production des lingots ; il est desservi par des ponts roulants de 15 tonnes. Cet atelier fait des moulages de bronze d'aluminium pouvant atteindre un poids de 5 tonnes. A l'Exposition, il avait envoyé, comme spécimen de ce genre de fabrication, une hélice à trois ailes de 2,59 m. de diamètre : les essais faits sur cette pièce avaient donné une résistance à la rupture de 54 kilogrammes par millimètre carré avec un allongement de 14 %.

L'exposition de la British Aluminium Co. était d'ailleurs aussi importante que variée ; elle comprenait à la fois des lingots, des produits d'élaboration plus avancée, tels que feuilles, fils, câbles, soit nus, soit enveloppés de caoutchouc, etc., enfin des objets fabriqués de grandes dimensions et parfois de formes très compliquées. Parmi ceux-ci on peut citer des chaudières et des cuves d'un volume considérable, un grand alambic avec son serpentin, un ventilateur hélicoïde, enfin une voiture légère presque entièrement construite en aluminium. On y voyait également des vases et des plaques portant une décoration au repoussé, de style hindou, exécutés à l'Ecole des arts de Madras.

L'exposition de la Société électro-métallurgique française, un peu moins importante et moins variée, présentait cependant un réel intérêt. Elle comprenait, comme la précédente, des lingots, plaques, feuilles, fils, câbles non recouverts, cuves d'assez grandes dimensions, ustensiles de cuisine, etc. Les pièces les plus importantes étaient une caisse de voiture et un bâti de moteur pour automobile.

On ne trouvait dans ces deux expositions aucune indication sur la composition exacte du métal ayant servi à fabriquer les objets exposés. Des données de ce genre auraient été cependant fort intéressantes, parce qu'elles auraient permis d'apprécier non seulement les résultats du travail métallurgique en lui-même, mais aussi la convenance qu'il peut y avoir à introduire dans l'aluminium certaines substances en vue de modifier ses propriétés.

Un des principaux débouchés de la production de l'aluminium est fourni par la sidérurgie, qui emploie ce métal pour empêcher la production de soufflures dans la coulée de la fonte ou de l'acier. Bien qu'une addition très minime d'aluminium suffise pour procurer le résultat cherché, on estime que la quantité de ce métal employée annuellement par la sidérurgie est d'environ 2 500 tonnes, soit presque la moitié de la production totale.

Un autre débouché qui pourrait prendre une importance considérable est celui que fournirait l'industrie électrique si elle se décidait à substituer l'aluminium au cuivre pour la fabrication des conducteurs qu'elle emploie. Etant donnés les cours des deux métaux en 1900, la substitution était avantageuse pour les conducteurs non enveloppés. La conductibilité de l'aluminium pur est 0,62 à 0,63 de celle d'un conducteur en cuivre de même section ; d'autre part, la densité du deuxième métal est environ 3,3 fois celle du premier. Pour obtenir un conducteur d'égale résistance, on peut donc employer un poids d'aluminium un peu inférieur à la moitié du poids de cuivre qui serait nécessaire. Le prix du kilo-

gramme d'aluminium n'étant pas, à ce moment, double de celui du kilogramme de cuivre, le premier métal avait sur le second un avantage notable, du moins pour l'établissement des conducteurs nus. On doit, en effet, faire toutes réserves en ce qui concerne les conducteurs isolés, car l'emploi de l'aluminium donne à ceux-ci une surface extérieure égale à 1,26 fois celle qu'ils auraient avec le cuivre et le poids d'isolants à employer augmente dans la même proportion.

En France, c'est surtout M. Charpentier-Page, propriétaire des usines de Valdoie (près Belfort) et de Pont-de-Chérui (Isère), qui s'est occupé de propager les applications électriques de l'aluminium soit pur, soit allié à divers métaux. Son exposition se trouvait placée dans la classe 24. Il est intéressant néanmoins de rappeler ici les résultats obtenus par cet industriel au moyen d'alliages à 3 $^0/_0$ et à 6 $^0/_0$ de cuivre, en les comparant à ceux donnés par l'aluminium pur.

Ces résultats ont été obtenus sur des fils de 2 millimètres de diamètre et de 0,105 m. à 0,110 de long.

Désignation	Aluminium pur		Alliage à 3 $^0/_0$ Cu		Alliage à 6 $^0/_0$ Cu	
	Recuit	Ecroui	Recuit	Ecroui	Recuit	Ecroui
Résistance de rupture (kilogrammes). .	10,92	23,03	20,56	35,10	24,0	43,66
Allongement $^0/_0$ avant rupture. . . .	31,9	3,87	21,7	4,03	17,0	2,6
Conductibilité rapportée à celle du cuivre	62,0	61,4	49,99	49,77	46,5	43,44

Il résulte de ces chiffres que l'augmentation de résistance mécanique, obtenue par addition de cuivre, entraîne une diminution très notable de la conductibilité. D'autre part, la présence du cuivre rend l'aluminium beaucoup plus altérable ; on peut donc se demander s'il ne serait pas préférable d'employer l'aluminium pur pour la confection des lignes exposées à l'action des agents atmosphériques, surtout dans les régions littorales où la présence de quantités très faibles de chlorures en suspension dans l'atmosphère rend l'altération beaucoup plus rapide.

Pour assurer l'avantage à l'aluminium, il faudrait obtenir régulièrement, avec ce métal écroui, une résistance mécanique supérieure à la moitié de celle qu'on obtient couramment avec les fils de cuivre. Les chiffres ci dessus semblent indiquer la possibilité d'obtenir un pareil résultat, puisque la résistance des fils de cuivre pur écrouis, pour conducteurs télégraphiques, est de 40 kilogrammes en moyenne par millimètre carré.

La difficulté que l'on éprouve à souder l'aluminium sur lui-même est un obstacle à l'extension de l'emploi de ce métal pour la fabrication des conducteurs électriques.

Actuellement, les raccords s'effectuent au moyen de manchons spéciaux qui peuvent donner de bons résultats, mais dont l'emploi exige du soin et qui, en tout cas, entraînent une dépense supplémentaire assez importante.

Peut-être pourra-t-on l'éviter si le *procédé de soudure breveté par M. C. Heraeus, de Hanau, donne* les résultats satisfaisants annoncés par son inventeur. D'après celui-ci, les difficultés constatées jusqu'ici dans la soudure de l'aluminium sur lui-même proviendraient surtout d'exagérations de chauffage. La véritable température de soudure serait inférieure de beaucoup au point de fusion du métal et assez basse pour ne provoquer aucune oxydation des surfaces bien décapées. En chauffant davantage, on provoquerait, au contraire, une oxydation superficielle et on rendrait le métal cassant sous l'action du marteau. La véritable formule consisterait donc à superposer les deux morceaux à souder sur une largeur variant, suivant leur épaisseur, entre 5 et 10 millimètres, après avoir pris soin de décaper les surfaces en contact, mais sans interposer aucun fondant, puis à chauffer un peu au dessous du rouge au chalumeau à gaz : un martelage ou une compression mécanique suffit pour provoquer une adhérence complète, donnant un joint invisible. On pourrait souder de la même manière l'aluminium sur l'argent, moins facilement, il est vrai, que sur lui-même. Les échantillons de tubes ou d'autres pièces soudées qui figuraient à l'Exposition mettaient en évidence les résultats satisfaisants obtenus par le procédé Heraeus ; il reste seulement à savoir si l'intervalle de température dans lequel l'aluminium peut se souder ainsi sur lui-même est assez étendu pour permettre l'application facile de ce procédé qui a fait attribuer, par le Jury de la Classe 64, une médaille de bronze à son inventeur.

En somme, l'emploi de l'aluminium pour la confection des conducteurs électriques est resté assez limité jusqu'ici. En Europe, on n'en a fait qu'une seule application, à Northallerton (Angleterre) ; aux Etats-Unis, il y en a eu plusieurs, notamment aux chutes de Snoqualmie (Washington), à celles de la rivière Mokelumne (Californie), au North Western elevated railroad (Chicago), etc. ; néanmoins, il reste douteux que le métal ait chance de trouver dans cette direction un débouché de quelque importance.

Certaines applications, sur lesquelles on comptait beaucoup, à l'origine, pour développer la consommation de l'aluminium, n'ont pas donné jusqu'ici de résultats bien satisfaisants. On a dû, par exemple, renoncer à la construction de bateaux légers en aluminium, parce que ce métal se corrode rapidement sous l'action de l'eau de mer, surtout quand il est allié de cuivre.

Les tentatives faites pour propager l'usage de l'aluminium dans la confection des ustensiles de cuisine ont eu également un succès médiocre, peut-être à cause de l'impureté du métal employé. Au contraire, le développement de l'automobilisme semble avoir ouvert un débouché assez important à l'aluminium, sous formes de pièces moulées n'ayant à supporter que des efforts mécaniques relativement limités. Ce n'est pas, en général, l'aluminium pur que l'on emploie pour cet usage ; on cherche ordinairement à augmenter sa résistance en l'additionnant d'éléments étrangers, employés en faible proportion.

Alliages à base d'aluminium.

Un certain nombre d'exposants avaient présenté des objets fort divers fabriqués, soit par moulage, soit par élaboration mécanique, au moyen d'alliages dont l'aluminium formait l'élément principal. La composition de ces alliages n'était généralement pas indiquée ou elle ne l'était qu'avec une précision douteuse.

Les alliages désignés sous le nom commun d'albradium et exposés par l'Albradium Syndicate Limited, 23, Queen Victoria Street, London E. C., contiennent, dit-on, de petites quantités de cuivre, argent, zinc, étain, antimoine et phosphore ; leur apparence diffère très peu de celle du métal pur et leur densité est sensiblement égale à la sienne. On s'en sert pour fabriquer des objets divers, des articles d'ornement principalement, qui ont fait attribuer une médaille de bronze à l'Albradium Syndicate.

M. Corbin, rue de Charonne, n° 163 *bis*, à Paris, avait exposé des moulages obtenus au moyen d'alliages où l'aluminium était l'élément prédominant, ainsi que quelques pièces en bronze d'aluminium ne présentant aucun intérêt spécial. Il ne donnait aucune indication sur la composition de ses alliages riches en aluminium, désignés par lui par les lettres A, B, C, D et D^1. Les deux premières catégories ne conviendraient, d'après lui, qu'à la fabrication d'objets de luxe, les trois autres devant servir, au contraire, à celle de pièces mécaniques entrant dans la construction des automobiles. Leurs coefficients mécaniques seraient les suivants :

	Résistance par millimètre carré	Allongement	Densité
	kilogrammes	%	
C	17 à 20	2	2,90
D	17 à 19	3 à 5	2,95
D^1	17	1/4 à 1/3	2,97

L'alliage D^1 semble devoir être cassant ; cependant M. Corbin avait cru pouvoir l'employer pour le moulage d'un affût de canon de 80 millimètres, pesant 79,5 kil., affût qui n'avait d'ailleurs pas été essayé. M. Corbin recommande le même alliage pour la confection des poulies à cause de l'adhérence considérable des courroies sur sa surface.

La production mensuelle de l'usine de cet exposant serait de 7 000 kilogrammes.

M. Corbin a obtenu une médaille d'argent.

M. Partin (Henri), à Puteaux (Seine), présentait une exposition analogue à celle de M. Corbin, c'est-à-dire composée de pièces diverses, soit moulées, soit laminées, obtenues au moyen d'alliages dont l'aluminium forme l'élément principal. C'étaient, par exemple, des profilés divers, des bâtis d'automobiles, des boîtes à graisse, des poulies, des chaînes, etc. Ces objets auraient été fabriqués au moyen d'un alliage contenant, d'après l'exposant, 99,4 % d'aluminium avec quelques millièmes de tungstène et de magnésium ; la densité de cet alliage serait de 2,9 ; sa limite élastique, de 35 kilogrammes par millimètre carré ; sa résistance à la rupture, de 38 kilogrammes ; son allongement avant rupture, de 12 millimètres sur une éprouvette de 100 millimètres. Ces résultats remarquables demanderaient à être contrôlés.

Il semble que M. Partin emploie d'autres alliages que celui qui vient d'être mentionné, car l'analyse d'un objet provenant de ses ateliers a fait constater une teneur de 5 à 6 % de cuivre avec des traces seulement de magnésium.

L'usine de Puteaux occupe 150 ouvriers. Une médaille d'argent a été décernée à M. Partin par le jury de la classe 64.

La Société « le Ferro-Nickel » faisait figurer dans son exposition, déjà étudiée à d'autres points de vue, des échantillons d'un alliage d'aluminium, à grande résistance, pouvant se tourner, se polir, se laminer, etc., et donnant, d'après elle, à l'état laminé et recuit, les coefficients mécaniques suivants :

	Limite d'élasticité	Résistance de rupture	Allongement
	kilogrammes	kilogrammes	%
Alliage nouveau	15	31	21
Aluminium	6 à 6,5	9 à 10	25

Il est regrettable qu'elle n'ait pas indiqué la composition de cet alliage.

Emploi de l'aluminium comme réducteur.

La puissante affinité de l'aluminium pour l'oxygène permet de l'utiliser comme réducteur énergique et comme agent de production de températures élevées. On a vu que son intervention comme réducteur, dans la sidérurgie, lui assure un de ses principaux débouchés. A une date plus récente, on a eu l'idée d'utiliser son affinité pour l'oxygène en vue d'obtenir la réduction d'oxydes très stables. MM. Green et Wahl, de Philadelphie, avaient ouvert la voie en proposant d'avoir recours à son emploi pour obtenir du manganèse exempt de carbone ; ils ne s'étaient pas rendu compte, d'ailleurs, que la quantité de chaleur dégagée dans la réaction était assez considérable pour que celle-ci, une fois commencée en un point du mélange, pût se continuer d'elle-même.

C'est au Dr Goldschmidt que revient l'honneur d'avoir déterminé les conditions moyennant lesquelles un pareil résultat pouvait être obtenu : elles consistent dans l'emploi d'aluminium très divisé, intimement mélangé avec l'oxyde à réduire, et dans l'intervention d'un autre mélange destiné à jouer, dans l'opération, un rôle équivalent à celui de l'amorce dans la détonation d'un corps explosif. Ce mélange spécial se compose ordinairement d'une partie d'aluminium divisé et de 5 parties de bioxyde de baryum ; quelques grammes, enflammés par un corps incandescent, suffisent pour provoquer le commencement de la réaction, qui se continue ensuite d'elle même.

Dans la plupart des cas, il est prudent, pour éviter de laisser prendre à la réaction un caractère explosif, de ne placer d'abord dans le creuset qu'une faible quantité de matière et d'ajouter le reste par petites parties. La température obtenue est extrêmement élevée ; elle dépasse généralement 2 000° et paraît se rapprocher de 3 000° dans certains cas, d'après des évaluations, fort incertaines d'ailleurs, obtenues par extrapolation au moyen du thermophone de Wyborg.

La méthode a d'abord été appliquée à la préparation de métaux très difficiles à réduire tels que le chrome et le manganèse ou d'alliages spéciaux tels que le ferrotitane à 20-25 % de titane, le ferrobore à 20-25 % de bore, le cupro-manganèse tenant jusqu'à 50 % de manganèse, etc. Des échantillons de ces divers produits figuraient à l'Exposition.

On savait, depuis longtemps déjà, produire des ferrochromes ou des ferromanganèses à haute teneur, en réduisant du minerai de chrome ou de manganèse par le carbone à haute température ; mais les alliages obtenus par ce procédé étaient très carburés, tandis que la réduction par l'aluminium fournit du chrome ou du manganèse exempts de carbone et pouvant servir à la production d'alliages présentant des propriétés nouvelles.

La réduction par l'aluminium donne, comme produit secondaire, de l'alumine fondue qui cristallise à l'état de corindon et qui peut être employée, après broyage, comme émeri artificiel.

M. le Dr Goldschmidt a tiré parti de la réaction décrite ci-dessus non seulement pour isoler des métaux très peu réductibles, mais aussi pour en obtenir d'autres, plus faciles à réduire, comme le fer, à une température bien supérieure à leur point de fusion. On peut ainsi opérer des soudures ou des réparations qui seraient fort difficiles à effectuer autrement. Lorsqu'on veut, par exemple, remplir des cavités visibles sur la paroi d'un moulage d'acier ou refaire une dent brisée d'un engrenage d'acier, on commence par préparer un moule en pâte très réfractaire, s'appliquant bien sur la surface de l'objet à réparer, on l'entoure d'une armature convenable, en tôle et en fil de fer, on le cuit à une température assez élevée et on chauffe la surface sur laquelle la soudure doit s'effectuer. D'autre part, on fait réagir, dans un creuset muni d'un revêtement magnésien, de l'aluminium sur de l'oxyde de fer pur et on fait écouler l'alumine liquide formant la scorie de l'opération : on verse ensuite le fer fondu dans le moule préparé à l'avance. Dans ces conditions, on arrive à obtenir une continuité absolue entre la masse initiale et le fer solidifié.

Si l'on ne prenait pas la précaution de couler à part l'alumine fondue qui recouvre le métal, une croûte de cette substance se solidifierait immédiatement sur la paroi métallique et empêcherait tout contact intime entre celle-ci et le fer fondu. Dans certains cas, c'est précisément là le résultat qu'on cherche à obtenir, notamment lorsqu'on veut obtenir un recuit local de la surface trempée d'une plaque de blindage, ou bien lorsqu'on veut provoquer la soudure bout à bout de deux pièces de fer préalablement bien dressées suivant leurs surfaces de contact, deux rails ou deux tubes de fer, par exemple. La méthode mérite bien alors le nom d'aluminothermie, qui lui a été donné par son inventeur, car c'est la haute température développée par la réaction qui intervient exclusivement. Pour provoquer la soudure, par exemple, on entoure le joint à souder d'une sorte de caisse en tôle entourée de pâte réfractaire et maintenue en place par une armature métallique spécialement combinée pour chaque cas particulier ; puis on verse dans la caisse le contenu d'un creuset où l'on a provoqué la réaction aluminothermique. La soudure s'effectue bout à bout, sous l'influence de la haute température de la masse fondue, sans qu'il y ait adhérence du fer liquide. Après refroidissement on démonte l'armature extérieure et on détache très facilement la masse solidifiée.

Les procédés du Dr Goldschmidt sont la propriété de la Chemische Thermo-Industrie Gesellschaft, à Essen a. d. Ruhr (Allemagne). Cette Société les applique notamment à la fabrication de chrome, du niobium, du ferro-titane à 20-25 %, etc. Le jury de la classe 64 lui a décerné une médaille d'or.

C'est probablement par un procédé analogue qu'avaient été obtenus les échantillons de chrome, de tungstène, de molybdène, etc., exposés par la maison Alwin Nieske, de Dresde, et ceux présentés par la maison Stein et Boericke, de Philadelphie. Ces derniers comprenaient du tungstène à 95-98 %, du molybdène à 97 %, du manganèse pur, du ferro-tungstène tenant 37 % de tungstène, 62 % de fer et 1 % de cuivre ; du ferro-molybdène, etc.

On voyait dans la même exposition du chrome pur, qui aurait été, paraît-il, obtenu directement par un procédé électrique. Il est probable qu'un ferrochrome, tenant 71 % de chrome, 21,5 % de fer, 7 % de carbone et 0,5 % de silicium, a été produit par le même procédé, car la réduction par l'aluminium n'aurait pas donné un alliage aussi carburé.

Il est intéressant de noter que la maison Stein et Boericke emploie, comme minerai de tungstène, la hubnérite de l'Arizona, tenant 70 % d'acide tungstique, 19 % de protoxyde de manganèse et 3 % seulement de fer.

MM. Stein et Boericke ont obtenu une médaille d'argent.

(*A suivre*).

Extension du procédé Talbot pour la fabrication continue de l'acier [1]

(*Stahl und Eisen*, 1903, 682.)

En mai 1900, nous avons fait un premier rapport sur le procédé continu de fabrication de l'acier par affinage sur sole ; ce rapport comprenait la description du procédé et, en outre, il indiquait les résultats fournis par le four en fonctionnement à Pencoid (Pensylvanie); depuis cette époque, on a réalisé d'importants progrès, succeptibles d'intéresser nombre de techniciens. Le four de Pencoid, qui permet de traiter 75 tonnes de métal en une seule fois, était autrefois considéré comme très grand ; actuellement, il est très largement dépassé. E.-P. Martin, à l'occasion de notre communication, prévoyait que, selon lui, les fours de ce système atteindraient la capacité de 200 tonnes ; cette prophétie s'est effectivement réalisée. Un four de cette capacité est, depuis quelques mois, en fonctionnement dans les usines de Jones et Laughlins, à Pittsburg (Pensylvanie). En outre, des fours de dimensions approximativement égales se trouvent en construction en Angleterre et en France. Aux Etats-Unis, on doit construire d'ici peu toute une série de fours de 200 tonnes.

Nous avons eu récemment l'occasion d'observer la marche du four de 200 tonnes et de recueillir de nouveaux renseignements sur le four de Pencoid, que nous avons eu l'occasion de revoir depuis notre première communication.

Encore aujourd'hui, le four de Pencoid travaille avec la même sole avec laquelle il fut mis en marche il y a plus de trois ans et demi. Sa capacité moyenne est maintenue entre 60 et 65 tonnes et sa production hebdomadaire de 650 tonnes environ ; la charge est de la fonte liquide (fondue au four à coupole), renfermant environ 0,8 % de phosphore. Le rendement, indiqué par les chiffres donnés dans notre premier rapport, a été parfaitement atteint ; le gain de métal atteint 5 à 7 % de la quantité totale introduite. Malgré sa capacité de 75 tonnes, la grandeur du four, au niveau supérieur du bain, n'est que de 3 mètres sur 10, c'est-à-dire celle d'un four de 30 tonnes du modèle ordinaire ; par contre, la profondeur est plus considérable que dans ces derniers.

Le four de 200 tonnes de Jones et Laughlins est en fonctionnement depuis l'été 1902 ; au début, l'on a éprouvé quelques difficultés relatives à certaines particularités de sa construction, ce qui n'a rien d'étonnant si l'on songe de combien il s'écarte des dimensions des fours ordinaires. Ces difficultés ont été résolues complètement depuis le mois de février de cette année et, à cette époque, où nous avons eu l'occasion de le voir, son fonctionnement était très satisfaisant. Le métal liquide chargé dans le four est de la fonte dite hématite renfermant environ 0,1 % de phosphore, c'est-à-dire la fonte Bessemer ordinaire de Pittsburg. Effectivement, c'est le même métal qui est introduit dans les convertisseurs Bessemer et dans le four de 200 tonnes. Le revêtement du four est constitué par des briques en magnésite recouvertes par un garnissage en magnésite calcinée ; pour ce garnissage, il suffit, d'après nous, de prendre de la dolomie calcinée de bonne qualité.

Le four emploie comme combustible le gaz naturel, ce qui est un des avantages de la région de Pittsburg. Le four est de forme ovale, sa largeur est de 5,33 m. au milieu et de 4,42 m. seulement aux extrémités ; la longueur entre les canaux d'amenée des gaz est de 12,19 m. La superficie, à la hauteur des portes de travail, est de 59,46 m. La disposition du four permet d'effectuer le déchargement des deux côtés, ce qui permet de retirer facilement les scories à n'importe quel moment ; le dispositif mécanique du four est assez compliqué, mais il fait le plus grand honneur aux ingénieurs qui l'ont imaginé. Le dispositif des canaux est le même que celui que l'on a adopté à Pencoid et à Frodingham ; chacun se compose d'un canal amenant le gaz au milieu et de deux canaux amenant l'air qui débouchent de chaque côté et un peu plus haut.

Nous étions à Pittsburg au mois de février dernier et nous avons pu observer la marche du four pendant toute la semaine du 14 au 21 de ce mois. Les résultats obtenus pendant cette période sont consignés dans le tableau A ; les tableaux B et C contiennent le détail de deux chauffes. Il est bon de faire remarquer que, durant toute cette semaine, il régna de violentes tempêtes qui influencèrent défavorablement le rendement du four et retardèrent de nombreuses opérations.

La fonte liquide introduite dans le four présentait la composition moyenne suivante : carbone total, 4 % ; silicium, 1 à 1,25 % ; phosphore, 0,1 % ; manganèse, 0,65 % ; soufre, 0,06 %.

Dans le courant de la nuit de samedi, le four fut en partie chargé avec de la fonte froide et des déchets également froids ; le dimanche matin, vers 7 heures, la quantité introduite était d'environ 150 tonnes. Entre 3 heures et demie et 4 heures et demie de l'après-midi, on ajouta 30 tonnes de fonte liquide et la première coulée fut faite à 5 h. 55 du soir.

Dans la région de Pittsburg on a l'habitude, dans les installations de Bessemer et d'affinage au four à sole, d'achever la première chauffe à un moment tel que les laminoirs puissent commencer à travailler le dimanche soir. Ce mode d'opérer est le plus pratique car il permet de n'occuper, le dimanche, que les ouvriers chargés de la fusion. On pourrait encore maintenir dans le four de l'acier en fusion pendant toute la durée de l'interruption du travail.

Les différentes opérations faites dans le courant de la semaine peuvent être aisément suivies au moyen du tableau A. Toutes les 4 heures et demie on fit des coulées de 40 à 50 tonnes dont la teneur en carbone varia entre 0,15 et 0,40 %.

La quantité de minerai et de battitures séchées introduites représente environ 13,5 % de la quantité de métal liquide ; on peut obtenir un taux plus élevé encore en abrégeant chacune des chauffes. La con-

(1) Conférence faite, le 7 mai 1903, par Benjamin Talbot (Leeds), à l'assemblée générale de l'Iron and Steel Institute, tenue à Londres.

TABLEAU A. — MARCHE DU FOUR DE 200 TONNES DE LA MAISON JONES ET LAUGHLINS DU 14 AU 21 FÉVRIER 1903

Numéros de la chauffe	Dates Février	Commencement du chargement	Coulée	Intervalle d'une coulée à l'autre		Fonte froide Livres +	Fonte liquide	Composition chimique de la fonte		Déchets	Minerai de fer à 60 °/₀ Fe Livres	Battitures * Livres	Chaux	Ferromanganèse Livres	Rendement		Composition chimique				
															Lingots	Déchets	C		P	Mn	S
				Heures	Minutes		Livres	Si	S	Livres			Livres		Livres	Livres	désiré	obtenu			
12 672	14	10h00 soir	5h55 soir	—	—	112 000	64 100	1,08	0,060	220 600	800	4 500	10 600	300	41 600	2 000	0,15-0,20	0,16	0,028	0,56	0,047
12 673	15	6 00 »	9 15 »	3	20	—	62 200	1,54	0,050	—	700	4 500	3 225	500	102 800	—	0.15-0,20	0,17	0,030	0,44	0,046
12 674	15	9 20 »	2 25 matin	5	10	—	103 800	0,98	0,056	—	5 200	9 000	3 225	450	82 000	—	0,15-0,20	0,21	0,042	0,51	0,043
12 675	16	2 28 matin	6 25 »	4	00	—	79 100	1,15	0,036	—	5 200	7 200	4 300	500	88 400	1 000	0,15-0,20	0,16	0,037	0,46	0,048
12 676	16	6 29 »	11 10 »	4	45	—	89 400	0,99	0,053	—	—	10 800	6 450	380	92 290	—	0,15-0,20	0,19	0,024	0,40	0,049
12 677	16	11 13 »	3 10 soir	4	00	—	91 400	0,90	0,060	—	—	11 700	5 375	380	87 090	—	0,22-0,26	0,30	0,025	0,43	0,055
12 678	16	3 13 soir	8 20 »	5	10	—	91 800	0,81	0,064	—	2 600	10 800	3 225	500	87 700	2 000	0,22-0,26	0,28	0,028	0,50	0,057
12 679	16	8 27 »	1 15 matin	4	55	—	92 100	1,00	0,045	—	2 600	11 700	4 300	500	60 550	29 300 ***	0,15-0,20	0,16	0,027	0,56	0,062
12 680	17	1 20 matin	5 57 »	4	42	—	87 400	1,10	0,059	—	—	10 800	6 450	450	92 700	3 000	0,15-0,20	0,17	0,024	0,43	0,050
12 681	17	6 03 »	10 10 »	4	13	—	79 600	1,10	0,059	—	—	11 700	5 375	380	88 400	—	0,15-0,20	0,16	0,015	0,38	0,054
12 682	17	10 15 »	2 35 soir	4	25	—	96 100	1,50	0,049	—	1 400	11 700	6 450	380	93 600	—	0,15-0,20	0,25	0,013	0,40	0,052
12 683	17	2 38 soir	7 30 »	4	55	—	97 100	1,00	0,040	—	500	12 600	4 300	450	88 400	2 000	0,22-0,26	0,26	0,025	0,44	0,049
12 684	17	7 33 »	1 20 matin	5	50	—	110 000	1,00	0.040	—	5 200	11 700	5 375	450	93 600	—	0,22-0,26	0,25	0.024	0,45	0,045
12 685	18	1 24 matin	6 40 »	5	20	—	97 900	0,90	0,062	—	5 200	11 700	5 375	450	88 400	—	0,15-0.20	0,17	0.025	0,46	0,046
12 686	18	6 45 »	11 40 »	5	00	—	95 200	0,80	0,045	—	—	11 700	5 375	380	88 400	2 500	0,15-0,20	0,22	0,013	0,39	0,053
12 687	18	11 44 »	3 45 soir	4	05	—	90 200	1,00	0,048	—	—	11 700	5 375	380	92 950	—	0,18-0,24	0,24	0,018	0,40	0,055
12 688	18	3 49 soir	8 35 »	4	50	—	94 200	1,00	0,047	—	2 600	11 700	4 300	450	100 800	—	0,18-0,24	0,18	0,021	0,44	0'048
12 689	18	8 40 »	1 10 matin	4	35	—	110 800	1,14	0,043	—	—	11 700	4 300	450	92 950	1 000	0,18-0,24	0,23	0,025	0,51	0,046
12 690	19	1 15 matin	6 20 »	5	10	—	82 200	1,19	0,060	—	—	11 700	6 450	450	92 950	2 000	0,18-0,24	0,19	0,021	0,45	0,052
12 691	19	6 24 »	11 08 »	4	48	—	95 100	1,25	0,055	—	600	11 700	5 375	350	87 100	—	0,15-0,18	0.19	0,019	0,38	0,056
12 692	19	11 11 »	3 25 soir	4	17	—	73 400	1,25	0,055	—	—	12 600	5 375	400	93 600	1 200	0,15-0,18	0,19	0,016	0,38	0,051
12 693	19	3 28 soir	8 38 »	5	13	—	97 600	1,18	0,045	—	2 600	12 600	6 450	400	87 400	—	0,15-0,18	0,20	0,016	0,43	0,047
12 694	19	8 42 »	1 28 matin	4	50	—	89 300	0,98	0,068	—	—	10 800	4 300	400	88 400	3 000	0,15-0,18	0,21	0,019	0,54	0,053
12 695	20	1 33 matin	6 35 »	5	07	—	93 700	1,05	0,065	—	—	11 600	6 450	400	93 600	3 500	0,15-0,18	0,16	0,019	0,38	0.050
12 696	20	6 40 »	11 35 »	5	00	—	95 700	1,19	0,045	—	600	12 600	5 375	350	92 290	—	0,15-0,18	0,17	0,013	0,38	0,055
12 697	20	11 38 »	4 15 soir	4	40	—	93 600	1,23	0,040	—	—	11 700	5 375	580	92 290	500	0,15-0,18	0,21	0,021	0,47	0,050
12 698	20	4 18 soir	9 05 »	4	50	—	94 400	1,14	0,047	—	2 600	11 700	6 450	400	88 400	—	0,15-0,20	0,22	0,019	0,57	0,045
12 699	20	9 07 »	2 45 matin	5	40	—	89 600	1,04	0,059	—	—	11 700	5 375	450	93 600	3 000	0,18-0,24	0,18	0,016	0,55	0,049
12 700	21	2 47 matin	7 05 »	4	20	—	84 600	1,25	0,060	—	—	11 700	5 375	380	97 490	—	0,18-0,24	0,22	0,019	0,43	0,049
12 701	21	7 08 »	11 40 »	4	35	—	127 500	1,30	0,055	—	800	12 600	6 450	480	114 400	—	0,40	0,39	0.025	0.43	0,057
12 702	21	12 00 »	2 00 soir	2	20	—	30 000	—	—	—	5 800	—	2 150	450	121 550	2 000	0.15-0,20	0,19	0,025	0,42	0,063
12 703	21	2 05 soir	2 40 »	0	40	—	10 400	—	—	—	—	—	1 075	450	109 200	1 500	0,15-0.20	0,20	0,027	0,42	0,063
12 704	21	3 05 »	3 25 »	0	45	—	9 800	—	—	—	2 600	—	—	450	104 300	2 100	0,15-0,20	0,18	0,021	0,37	0,058
12 705	—	—	4 00 »	0	95	—	—	—	—	—	—	—	—	400	83 200	5 600	—	0,08	0,024	0,24	0.062
34	—	—	—	4	17	112 000	2 799 300	1,10	0,052	220 600	47 600	330 200	165 400	14 520 **	3 102 400	67 200	—	—	0,022	0,44	0,052

Métal coulé (lingots et déchets) . . . . . . 1415,0 tonnes
Métal employé (y compris Ferromanganèse) . 1404,6 »

Gain . . . . 10,4 tonnes = 0,14 °/₀

* Battitures renfermant 70 °/₀ Fe et 0,10 °/₀ S.
** = 10,2 livres par tonne de lingots.
*** Coulée manquée.
\+ Une livre anglaise = 458,598 grammes.

TABLEAU B. — Détails de l'opération n° 12677

Heures	Matières mises en œuvre				Analyse du métal					Analyse des scories		
	Désignation	Poids du métal (Livres)	Battitures (Livres)	Chaux (Livres)	C	Si	S	P	Mn	Fe	SiO²	CaO
11h10 matin	Scories et métal restant dans le four de l'opération n° 12676	322560	—	—	—	—	—	—	—	10,36	17,80	—
11 13 »	Introduit	—	10800	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11 34 »	Introduit	—	—	3225	—	—	—	—	—	—	—	—
12 05 soir	Analyse du bain et de la scorie	—	—	—	0,60	—	—	0,009	—	31,74	12,20	—
12 10 »	Introduit	46000	—	—	4,00	0,90	0,06	0,10	0,65	—	—	—
	Composition calculée du bain	—	—	—	0,55	—	—	—	—	—	—	—
12 17 »	Analyse après première réaction	—	—	—	0,44	—	—	0,009	—	22,93	18,80	35,30
	Taux de la réduction %	—	—	—	20 %	—	—	—	—	—	—	—
12 25 »	Introduit	—	1800	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1 20 »	Introduit	—	10800	2150	—	—	—	—	—	—	—	—
1 55 »	Analyse du bain et de la scorie	—	—	—	0,09	—	—	0,009	—	29,59	15,00	—
2 00 »	Introduit	45400	—	—	4,00	—	—	—	—	—	—	—
	Composition calculée du bain	—	—	—	0,51	—	—	—	—	—	—	—
2 09 »	Analyse du bain et de la scorie	—	—	—	0,48	—	—	—	—	20,58	18,70	—
	Taux de la réduction %	—	—	—	6 %	—	—	—	—	—	—	—
3 05 »	Analyse du bain et de la scorie avant coulée	—	—	—	—	—	—	0,023	—	9,06	24,40	40,90
3 10 »	Prélèvement d'échantillon de la poche de coulée	—	—	—	—	—	0,055	0,025	0,43	—	—	—

Poids des lingots obtenus, 87090 livres. — Durée de l'opération, 3 heures 57 minutes.

TABLEAU C. — Détails de l'opération n° 12697

Heures	Désignation	Poids du métal (Livres)	Battitures (Livres)	Chaux (Livres)	C	Si	S	P	Mn	Fe	SiO²	CaO
	Scories et métal restant dans le four de l'opération n° 12696	351680	—	—	—	—	—	—	—	9,46	22,45	41,30
11h42 matin	Introduit	—	12600	3225	—	—	—	—	—	—	—	—
12 33 soir	Analyse du bain et de la scorie	—	—	—	0,06	—	—	0,009	—	40,58	13,20	—
12 40 »	Introduit	40000	—	—	4,00	1,28	0,035	—	—	—	—	—
	Composition calculée du bain	—	—	—	0,46	—	—	—	—	—	—	—
1 07 »	Analyse après première réaction	—	—	—	0,15	—	—	0,010	—	17,51	21,60	—
	Taux de la réduction %	—	—	—	68 %	—	—	—	—	—	—	—
1 45 »	Introduit	—	10800	2150	—	—	—	—	—	—	—	—
2 07 »	Analyse du bain et de la scorie	—	—	—	0,06	—	—	—	—	33,76	13,80	—
2 35 »	Introduit	38000	—	—	4,00	1,18	0,45	0,10	—	—	—	—
	Composition calculée du bain	—	—	—	0,48	—	—	—	—	—	—	—
2 37 »	Analyse du bain et de la scorie	—	—	—	0,16	—	—	—	—	22,07	20,20	—
	Taux de la réduction %	—	—	—	66 %	—	—	—	—	—	—	—
3 25 »	Introduit	15600	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4 10 »	Analyse du bain et de la scorie avant coulée	—	—	—	0,19	—	—	0,016	—	8,85	25,40	41,20
4 15 »	Opération terminée. Prise d'échantillon	—	—	—	0,21	0,018	0,050	0,021	0,47	—	—	—

Poids des lingots obtenus, 92290 livres. — Poids des déchets, 500 livres. — Durée totale de l'opération, 4 heures 33 minutes.

sommation de ferromanganèse a été de 10,2 liv. (soit 4,63 kil.) par tonne d'acier ; la production totale de la semaine s'est élevée à 1 415 tonnes comprenant 1 385 tonnes de lingots et 30 tonnes de déchets, y compris le déchet occasionné par la coulée N° 12679, manquée par ce fait que le tampon de la poche de coulée ne fonctionna pas. Au moment de cet accident, la supériorité des ponts roulants sur les grues fixes s'affirma très nettement ; aussitôt que l'on fut assuré que la poche était hors de service, son contenu fut versé dans une deuxième poche et la coulée effectuée dans les conditions normales. Avec les dispositifs employés en Angleterre, il eût été nécessaire de faire couler le métal par-dessus le bord de la poche, ce qui entraîne de grandes pertes.

Le rendement obtenu, en acier et déchets, s'élève à 100,7 °/₀ du métal total introduit. Eu égard à l'humidité contenue dans les battitures employées, l'addition d'oxydes (minerai de fer) fut limitée à dessein dans le courant de cette semaine, ce qui fait que le rendement obtenu n'atteignit jamais celui que l'on obtient dans des conditions plus favorables.

Pour montrer combien la teneur en carbone obtenue est voisine de celle que l'on désirait au laminage, nous avons indiqué les teneurs que l'on se proposait d'obtenir dans une des colonnes du tableau A. Des échantillons prélevés dans différentes chauffes ont été soumis aux essais mécaniques et ont fourni les résultats suivants :

Dimensions des éprouvettes en millim.	Numéro de la chauffe	Limite d'élasticité kil./mmq	Résistance à la rupture kil./mmq	Allongement sur 205 mill. °/₀	Diminution de section °/₀	Composition chimique			
						C	P	Mn	S
152 × 152 × 11	12 672	22,50	41,10	27,75	57,0	0,16	0,028	0,56	0,047
152 × 152 × 16	12 673	24,10	42,10	28,5	34,3	0,17	0,030	0,44	0,046
152 × 152 × 22	12 675	25,00	40,10	30,0	53,0	0,16	0,037	0,46	0,048
152 × 152 × 19	12 676	25,90	41,50	29,0	42,8	0,19	0,024	0,40	0,049
152 × 152 × 21	12 679	25,30	40,40	29,0	48,9	0,16	0,027	0,56	0,062

La teneur en carbone des aciers produits varie entre 0,50 °/₀ et celle des aciers les plus doux (0,08 °/₀) ; ces aciers sont laminés en barres présentant les profils les plus variés, en tôles, etc., avec un succès parfait. Les tableaux B et C reproduisent les détails de deux chauffes faites dans le courant de cette semaine de travail. Ils montrent que la combustion du carbone contenu dans le métal introduit à l'état liquide est extrêmement rapide et, en outre, que les scories ne renferment qu'une faible proportion d'oxyde de fer à la fin de l'opération. Dans certains cas, on fait écouler les scories par les côtés où s'effectue le chargement, dès que la réaction qui s'effectue lorsque la fonte liquide a été introduite s'est calmée.

La combustion du carbone peut être ralentie ou accélérée à volonté ; c'est ainsi que la chauffe N° 12677 montre que la teneur en carbone, calculée de 0,55 °/₀ après la première addition de métal fondu, s'est abaissée à 0,44 °/₀ en 7 minutes. Au contraire, la chauffe N° 12697 renfermant, d'après le calcul, 0,46 °/₀ de carbone, a eu sa tenenr abaissée à 0,15 °/₀ dans l'espace de 27 minutes. Cet avantage est particulièrement précieux lorsque l'on veut obtenir des aciers assez fortement carburés, tels que ceux que l'on destine à la fabrication des rails ou des arbres de transmission ; on peut obtenir du premier coup le métal désiré sans être obligé de décarburer complètement et de récarburer ensuite au degré voulu.

Pendant la semaine durant laquelle nous avons observé la marche du four, il a travaillé avec de la fonte, à part la première chauffe qui employa des déchets ; cependant, le four a travaillé durant un long espace de temps avec une très forte proportion de déchets et a donné toute satisfaction. Le tableau D reproduit les détails de ce mode de travail ; la proportion de déchets s'élève dans le cours de ces deux semaines de travail à 62 °/₀ dans un cas et à 65 °/₀ dans l'autre par rapport à la charge totale.

TABLEAU D

	Semaine de Septembre 1902		Semaine d'Octobre 1902	
	Tonnes	°/₀	Tonnes	°/₀
Métal fondu	497	36,9	472	36,4
Déchets divers	803	62,7	863	65,0
	49		25	
Ferromanganèse	5	0,4	6	0,4
Minerai de Cliffshaft	1 345	100,0	1 366	100,0
Castine	10	0,8	13	1,0
Chaux vive	71	5,4	69	5,1
Lingots	—		—	
Déchets	1 344	99,7	1 353	99,0
Nombre de chauffes	11	0,8	1	0,1
	Gain : 0,5 °/₀		Perte : 0,9 °/₀	
Poids moyen d'une coulée	28	—	28	—
Durée moyenne d'une coulée	5 heures 45 minutes		5 heures 36 minutes	

Même dans le cas de cette forte proportion de déchets le rendement est très bon, bien qu'il ne soit naturellement pas aussi élevé que lorsqu'on travaille avec de la fonte. Cet avantage est particulièrement sensible dans les usines qui sont obligées d'employer de grandes quantités de déchets très légers, tels que ceux que fournit le laminage des tôles minces. Il est très avantageux de pouvoir introduire ces déchets dans un grand bain d'acier fondu, recouvert d'une couche de scorie qui le protège de l'oxydation. On sait que la fusion de ces déchets seuls sur la sole entraîne de grandes pertes en raison de l'oxydation qui se produit.

En ce qui concerne le soufre, il est à remarquer que son élimination n'est pas plus aisée par le procédé continu que par le procédé ordinaire d'affinage au four à sole.

Nous estimons que l'élimination de cet élément est très coûteuse à réaliser dans ces conditions et qu'il est beaucoup plus avantageux de la réaliser au haut fourneau, plutôt que de travailler au four à sole avec des scories très basiques additionnées de fluorure de calcium ou de chlorure de calcium. Dans ces conditions, le rendement est diminué et le prix de revient augmenté en conséquence. D'autre part, si le métal et la scorie obtenus sont assez riches en phosphore pour que cette dernière puisse être vendue comme engrais, il y a lieu de tenir compte de l'influence du fluorure et du chlorure de calcium sur la solubilité de l'acide phosphorique dans le citrate d'ammoniaque, car on sait que la valeur des scories est estimée d'après cette solubilité.

Bien qu'il n'existe pas en Angleterre de four plus grand que celui de 200 tonnes dont nous venons de parler, la différence n'est pas très grande. On vient de terminer un four de 160 tonnes dans les établissements de Guest, Keen et Nettlefod à Cardiff ; sa mise en marche est attendue avec intérêt, car il doit traiter des fontes hématites. La société Weardale Steel C°, construit à Cargo Fleet, près de Middlesboro, de grands établissements qui comprendront quatre fours de 175 tonnes chacun ; deux seulement d'entre eux doivent être construits tout de suite. En France, les usines de la Cie Senelle-Maubeuge, à Longwy, préparent la construction de deux fours de 175 tonnes.

La première installation anglaise pour le procédé continu fut faite par la société Frodingham Iron and Steel C°, à Frodingham, et mise en marche en janvier 1902 ; actuellement, cette société démolit presque tous ses fours ordinaires pour faire place aux fours du nouveau système. Ce fait est la meilleure démonstration des résultats favorables obtenus par le nouveau procédé. Le four de Frodingham a une capacité de 100 tonnes ; pendant toute l'année dernière il a travaillé avec de la fonte. Pendant tout ce temps, la sole n'a exigé aucune réparation, par contre, on a dû interrompre le travail à deux reprises, pour faire des réparations aux parois latérales et aux carnaux. A la fin de l'année, une troisième interruption fut nécessaire ; de ces faits, on peut conclure que les fours alimentés de fonte phosphoreuse peuvent fonctionner 3 à 4 mois sans arrêt.

La fonte employée à Frodingham présente la composition moyenne suivante : silicium, 0,75 à 1,25 %; phosphore, 1,75 à 2 % ; manganèse, 2 % ; soufre, 0,06 %. La production hebdomadaire est de 600 à 650 tonnes ; en raison de sa forte teneur en métalloïdes, cette fonte doit exiger un affinage plus prolongé que celles que l'on emploie à Pencoid ou à Pittsbourg. Cependant le rendement est très satisfaisant et les scories renferment 3 à 4 % d'acide phosphorique de plus que n'en contiennent celles que *fournit le même métal dans les fours à sole ordinaires.*

Les résultats obtenus à Frodingham sont satisfaisants sous tous les rapports, surtout si l'on considère que la fonte obtenue vient directement du haut-fourneau et que sa composition est quelque peu variable ; avec une fonte plus homogène, le rendement obtenu serait sensiblement plus élevé.

Le tableau suivant donne les résultats obtenus avec ce four de 100 tonnes dans deux semaines ; la première terminant le 8 mars 1902, c'est-à-dire peu de temps après la mise en marche du four, l'autre pendant le mois d'octobre 1902, moment où l'on possédait une expérience plus grande.

Métal chargé	Tonnes	Quintaux (de 50 kilogrammes)	Quintaux par tonne de lingots
Déchets	50	0	1,74
Fonte liquide	474	16	16,60
» froide	23	6	0,81
Ferromanganèse	3	3	0,11
	551	5	10,26

Lingots coulés. . . . . 572 soit 103,81
Lingots et déchets . . . . 584 soit 106,00

Pour la production de cet acier on employa, en outre :

	Tonnes	Quintaux (de 50 kilogrammes)	Quintaux par tonne de lingots
Oxyde de fer	125	12	4,41
Chaux vive	43	4	1,51

La scorie obtenue pesait 121 tonnes et renfermait en moyenne 9,4 % de fer et 16,53 % d'acide phosphorique.

Les rendements obtenus et l'analyse de la scorie montrent que les oxydes ajoutés ont été très complètement réduits. Si l'on admet que ces oxydes renfermaient 70 % de fer, on a introduit sous cette

forme 87,5 t. de fer, dont 11,5 t. ont passé dans les scories, tandis que 76 tonnes étaient réduites et s'ajoutaient au métal produit dans le courant de la semaine. Le rendement constate ces mêmes faits : on a chargé environ 500 tonnes de fonte renfermant 92 % de fer pur et 50 tonnes de déchets à 99 % de fer, soit en tout 509,5 t. de fer pur. Si l'on y ajoute les 76 tonnes provenant des oxydes réduits, on obtient 585,5 t. au lieu de 584 tonnes en réalité obtenues.

Si l'on examine le problème de l'affinage de la fonte liquide au four à sole, on voit que le procédé le plus avantageux est celui dans lequel le carbone est le plus rapidement éliminé. Si l'on veut que cet affinage soit aussi rapide que celui que l'on réalise dans le convertisseur Bessemer, il faut accélérer le plus possible la combustion du carbone par l'oxygène de l'oxyde de fer, de façon à élever suffisamment la température pour que le métal ne se solidifie pas. Les divers procédés qui consistent à additionner la fonte liquide de grandes quantités d'oxyde de fer, dans un four à revêtement basique, se sont heurtés à des difficultés bien connues.

Si les oxydes eux-mêmes sont chauffés sur la sole à un point tel qu'ils fondent en donnant une scorie, il y a lieu de redouter leur influence destructive sur le revêtement et en outre cette façon de procéder entraîne une grande perte de temps. D'autre part, si les oxydes et la chaux ne sont que partiellement fondus, ils s'attachent à la sole du four et diminuent sa capacité. On sait aussi que si la fonte liquide est coulée sur les oxydes et la chaux préalablement chauffés, le temps nécessaire pour amener une charge de 40 tonnes à ne contenir que 1 % de carbone est d'environ 6 à 7 heures, à partir du moment où l'on a chargé les oxydes. Dans ces conditions, par suite de la basse température de la fonte venant du haut-fourneau, la scorie forme une masse volumineuse comme une écume et cet état de choses dure plusieurs heures. Lorsque la scorie présente cet aspect, la décarburation est très lente ; si l'on veut l'accélérer, il faut chauffer le bain de façon à fondre la scorie et à la faire écouler. Cette opération ne va pas sans entraîner une grande perte d'oxyde de fer, car la scorie en renferme 35 à 40 %. Après cela, on reforme la scorie peu à peu par des additions successives d'oxyde et de chaux, lesquelles permettent au métal de se réchauffer tandis que la scorie se forme, jusqu'au moment où la décarburation a atteint le point voulu.

Dans les fours de 200 tonnes travaillant d'après le procédé continu, on fait des charges de 40 tonnes de fonte, en deux fois. Après chaque addition, le bain est travaillé jusqu'à ce que sa teneur en carbone devienne inférieure à 0,5 %. Ce demi pour cent est très rapidement oxydé par l'oxygène de la scorie, laquelle n'est pas plus riche, en principe, que les scories obtenues pendant la fabrication de la fonte. La grande quantité d'acier en fusion contenue dans le four constitue un accumulateur de calorique, pouvant fournir plus de chaleur qu'il n'en est nécessaire pour maintenir le bain à l'état liquide et permettre des coulées de métal.

Cet excès de chaleur sert à régulariser la température du four que l'introduction de fonte et la décomposition de l'oxyde de fer tendent à abaisser.

La haute température ainsi constamment maintenue a pour conséquence de modifier totalement la marche de la réaction, ainsi que le montre l'aspect du bain. Au lieu de présenter l'aspect d'une masse écumeuse durant plusieurs heures, la réaction s'effectue avec un violent bouillonnement et, après 15 à 30 minutes, le bain s'est de nouveau calmé.

La production de ce violent bouillonnement est essentielle pour une rapide décarburation ; les conditions primordiales pour obtenir une réaction aussi vive sont : une haute température du four, une scorie sursaturée d'oxydes — sans que l'excès d'oxydes soit par trop considérable — et surtout un bain pauvre en carbone.

Aussitôt qu'une charge a été coulée et que le contenu du four est redevenu tranquille, on ajoute des oxydes (et de la chaux si c'est nécessaire) aux scories restées dans le four. Comme celles-ci sont à ce moment pauvres en oxydes, elles fixent rapidement ces substances ajoutées et l'on peut, au bout de peu de temps, ajouter une nouvelle quantité de fonte. Il n'est pas nécessaire d'attendre un moment que les oxydes et la chaux aient pris la température nécessaire, comme c'est le cas lorsque ces matières sont introduites dans le four vide. Il peut devenir nécessaire d'introduire la fonte le plus tôt possible ou d'ajouter de la chaux pour rendre la scorie moins fluide, mais les ouvriers chargés du four apprennent rapidement à reconnaître ce qu'il faut faire.

A la température qui règne dans le four, le carbone se combine énergiquement avec l'oxygène de l'oxyde de la scorie et il se forme de grandes quantités d'oxyde de carbone ; une partie de ce gaz brûle au-dessus du bain, aux dépens de l'oxygène contenu dans le four. L'autre ne brûle que dans les récupérateurs de chaleur, après avoir quitté le four. Dans les deux cas, la chaleur produite par cette combustion contribue à élever la température du bain de métal.

Cette opinion a été récemment critiquée par H. H. Campbell de Steelton, dans son récent ouvrage sur la préparation et les propriétés du fer et de l'acier. Cet auteur n'admet pas que la chaleur dégagée par la combustion de l'oxyde de carbone, formé comme il vient d'être dit, contribue à élever la température du bain de métal. Ceci nous paraît inconséquent, car Campbell, au sujet du procédé Tropena, établit que l'oxyde de carbone dégagé par le bain est brûlé par une série de tuyères et qu'il en résulte une importante quantité de chaleur, laquelle élève la température de l'acier. Si cette possibilité est admise dans un cas, il n'est pas logique de ne pas l'admettre dans l'autre ; la chaleur produite dans les fours à sole est beaucoup mieux utilisée dans les récupérateurs, ce qui est impossible avec le convertisseur.

On a reproché aux fours continus de ne fournir qu'un rendement égal ou tout au plus peu supérieur aux fours ordinaires, eu égard à leur capacité. Ce reproche repose sur une erreur de raisonnement, comme nous espérons le prouver par ce qui suit. La surface du bain, mesurée à sa partie supérieure, fournit le meilleur terme de comparaison de la production de différents fours à sole.

Le tableau suivant donne les dimensions de plusieurs fours dont trois emploient le procédé continu.

Désignation du four	Superficie en mètres carrés	Bati pour tonnes	Capacité calculée celle du four de Pencoïd prise pour base
Pencoïd	9 × 2,70 = 24,3	70	70
Frodingham	9,6 × 3,75 = 39.0	100	104
Jones et Laughlins (1)	12,2 × 4,80 = 58,6	200	166
Four bas. Campbell	9,6 × 3,00 = 28,8	50	83
» » Donawitz	8,1 × 3,00 = 24,8	30	70
» » Duquesm	8,1 × 4,20 = 4,20	30	98
» » Sharon	8,7 × 4,35 = 37,8	50	109

Si l'on prend le four de Pencoid produisant 70 tonnes, dont la surface est de 9 × 2,7 = 24,3 mq. pour base, on peut calculer la capacité des autres fours, étant donné leur surface. Le résultat de ce calcul est donné dans la dernière colonne du tableau ; on voit que les trois fours continus ont une capacité très voisine de celle ainsi calculée, tandis que les autres en diffèrent totalement. D'après ce calcul, le four de 50 tonnes, de Sharon, aurait une capacité de 100 tonnes. La profondeur du bain n'entre pas en ligne de compte dans ce calcul, car, sous ce rapport, il n'existe pas de différence notable entre les fours de différents systèmes. Il est bon de dire que la production hebdomadaire croît proportionnellement, pour une même fonte, avec la surface du four. C'est ainsi que si le four de Pencoid produit 650 tonnes pour une surface de 24,3 mq., le four de Pittsbourg doit produire 1540 tonnes ; ce rendement sera bientôt atteint, s'il ne l'est déjà. Les résultats obtenus dans ce dernier four sont de plus en plus satisfaisants et il n'est pas douteux que le rendement ne s'améliore encore rapidement comme cela s'est déjà produit à Pencoid et à Frodingham. D'après ce qui précède, il est erroné de désigner les fours de Sharon et de Duquesne comme fours de 50 tonnes, si celui de Pencoid est désigné comme four de 70 tonnes. Les nombres précédents (sauf ceux qui se rapportent aux fours continus) sont empruntés à l'ouvrage de Campbell déjà cité.

Au sujet de la communication précédente, M. Martin, ingénieur de la Carnegie Steel C° (Pittsbourg), fait remarquer que la mise en marche du four de 200 tonnes a donné lieu à quelques difficultés et que les résultats obtenus ne paraissent pas justifier la construction de fours de pareilles dimensions. Ce four donne un rendement de 98 % et 1 200 à 1 400 tonnes de lingots par semaine, tandis qu'un four de dimensions ordinaires, employant de la fonte et fonctionnant aux acieries de Homstead, fournit environ 650 tonnes de lingots dans le même laps de temps. Or, ce dernier four ne revient qu'à 100 000 dollars, y compris toutes les installations accessoires, tandis que le four Talbot en question coûte quatre à cinq fois plus.

L'entretien du premier ne revient qu'à 34 centimes par tonne d'acier produit, celui du second à 58 centimes 3/10 ; dans le courant de l'année, le four Talbot n'a eu que 54 jours 85 de travail par période de 3 mois. Le rendement du four de Homestead est de 101,07 %, soit 97,76 % de lingots et 3,31 % de déchets. Enfin, M. Martin demande pourquoi M. Talbot a été amené à construire de si grands fours avec des coulées de 40 tonnes au lieu de 20 tonnes, le but primitif de la fabrication continue de l'acier étant de fournir de nombreuses petites coulées dans un temps plus court que le Bessemer ou le four Martin.

M. Percy C. Gilschrist demande des données sur la consommation de matériaux basiques dans le procédé Talbot.

M. E. Riley désire savoir les raisons pour lesquelles le procédé Talbot n'a pas encore pénétré en Allemagne où l'emploi des procédés basiques a fait de si grands progrès.

M. G. H. Saniter a recueilli les renseignements suivants sur le procédé Talbot :

Localité	Surface du bain-métal Pieds carrés	Production de lingots et de déchets par semaine (Tonnes)	Rendement par pied carré de surface (Tonnes)	Analyse du métal Si %	Analyse du métal S %	Analyse du métal P %	Rendement %
Pencoïd	270	650	2,40	1,0	0,06	0,9	106,00
Pittsbourg	610	1415	2,21	1,2	0,06	0,1	100.74
Frodingham	400	624	1,56	1,0	0,06	1,8	104,80

On voit qu'à Frodingham il faudrait travailler un jour de plus par semaine pour obtenir la même production par pied carré. Il est surprenant que la production et le rendement soient plus faibles lorsque l'on travaille une fonte hématite que lorsque l'on emploie une fonte renfermant 0,9 % de phosphore. Il est à remarquer que la production de Frodingham est inférieure de 20 à 25 % à celle de Pencoid, ce que M. Talbot attribue à la présence d'une grande quantité de corps étrangers dans la fonte.

Il serait intéressant de connaître la production que l'on pourrait atteindre avec de la fonte ordinaire de Cleveland renfermant 1 % Si, 2 % S, 1,5 % P, ou avec des fontes Thomas contenant encore plus

(1) Dans ce four, le bain a 150 millimètres de profondeur de plus que celui de Pencoïd.

de phosphore ; M. Talbot a déjà publié de nombreuses analyses d'aciers obtenus par son procédé, mais aucune ne se rapporte à des aciers obtenus en Angleterre. En ce qui concerne la teneur en soufre, il est connu qu'elle peut être facilement abaissée à un minimum dans les fours à sole ordinaires, sans addition de manganèse et plus économiquement que dans le convertisseur ou le haut-fourneau.

M. F. W. Paul remarque que la grande durée (3 ans 1/2) de la sole du four de Pencoid est un avantage très sérieux. Tandis que la pratique américaine (et depuis plus longtemps encore dans la pratique allemande), tend à traiter des fontes pauvres en silicium, additionnées d'importantes quantités de déchets (jusqu'à 50 %), la pratique anglaise traite des fontes riches en silicium, ce qui diminue la production du four.

Georg Alinsworth, chargé par la « Steel Smelters Association » et la « Ingot Makers Association », de faire un rapport sur le four de Frodingham, a suivi la marche de ce four pendant plusieurs semaines et déclare que les données de M. Talbot représentent la marche d'une semaine moyenne.

Le professeur Turner remarque que les scories basiques obtenues à Frodingham renferment plus de 16,5 % d'acide phosphorique et possèdent une grande valeur pour l'agriculture.

M. Daclen, répondant à la question de M. Riley, explique que la raison principale pour laquelle le procédé Talbot n'a pas encore été introduit en Allemagne, c'est que les conditions particulières de production de l'acier fondu dans les fours à sole basique ou au convertisseur, y sont particulièrement avantageuses. Le nouveau procédé a d'autant moins de chances de s'y implanter, que les frais des deux méthodes sont réduites au minimum par suite de leur grand développement. Il serait nécessaire de trouver une matière première plus économique que la fonte et les déchets et les minerais seuls remplissent cette condition.

Le minerai chargé dans les fours continus ou les fours ordinaires ne forme guère que 10 à 20 % de la charge totale; pour augmenter cette proportion, il faudrait que le minerai soit réduit avant d'être introduit dans le four. Les essais de la « Carbon Iron Company », de Pittsbourg, ont démontré la possibilité de résoudre ce problème dans l'industrie (voir *Journal of the Iron and Steel Institut*, 1890, II) ; le procédé Talbot fournit le moyen de fondre le fer spongieux obtenu sans qu'il se réoxyde, ce qui a été l'écueil de tous les essais tentés dans ce sens. Le four à sole est le procédé de fusion le plus avantageux et alors même que la réduction du minerai ne serait pas complète, les oxydes de fer restant seraient réduits par l'action du bain, comme c'est le cas des additions de 10 à 20 % de minerai faites dans le procédé actuel.

M. Talbot répond à M. Martin que les difficultés éprouvées lors de la mise en marche du four de 200 tonnes étaient d'ordre purement mécanique et qu'il n'avait aucune responsabilité pour cette construction, M. Jones s'en étant chargé. Cette construction a coûté au total 400 000 dollars, mais elle a été faite dans des conditions particulièrement désavantageuses et, dans des conditions ordinaires, elle coûterait moins de la moitié. Les fours de grandes dimensions sont préférables, car leur production est relativement plus grande et la perte de temps pour chaque coulée de 20 tonnes est presque aussi grande que pour des coulées de 40 tonnes. En ce qui concerne l'introduction du procédé en Allemagne, M. Talbot n'est pas de l'avis de M. Daclen ; il ne pense pas que les procédés basiques que l'on y emploie puissent travailler plus économiquement que le sien. Enfin, les fontes de Cleveland ne sont pas propres à la production de l'acier ; il faudrait 10 heures pour les affiner au four à sole, tandis que les fontes de meilleure qualité ne demandent que 8 heures et sont, par suite, plus avantageuses.

L'Industrie de l'acier Martin dans la Grande-Bretagne

(*Stahl und Eisen*, 1904, 320)

D'après la statistique, il y a en Grande-Bretagne 96 établissements fabriquant l'acier Martin. Dans ceux-ci, on travaille avec 512 jours qui se répartissent comme il suit :

Régions	Usines	Procédé acide	Procédé basique
Ecosse	17	120	17
Côte Nord Est	14	96	21
Sud et Nord du pays de Galles	24	91	16
Sheffield et Lieds	22	66	10
Lancashire et Cumberland	9	31	7
Staffordshire, etc	8	13	24
	94	417	95

Il résulte de ceci que le rapport des fours basiques aux fours acides est voisin de 1 : 4 ; le procédé basique est donc comme on le voit en infériorité vis-à-vis du procédé acide quoique pourtant il ait trouvé dans ces dernières années plus d'accueil, particulièrement dans le Staffordshire, où les grandes usines emploient des fours installés suivant le procédé basique. Des 512 fours, 229 ont une puissance de 20 à 30 tonnes, 118 de 30 à 40 tonnes, 64 de 50 et au-dessus. A ces derniers appartiennent les fours Talbot et Bertrand-Thiel de Frodingham, Cardiff, Cargo fleet, Brymbo, Round Oak et Port-Talbot. Il y a, en outre, 58 fours de 10 à 20 tonnes et 48 au-dessous de 10 tonnes. Si l'on exprime ceci en pourcentage, 12 % des fours contiennent 50 tonnes et plus, 23 % de 30 à 40 tonnes, 44 % de 20 à 30 tonnes, 11 % de 10 à 20 tonnes, 6 % de 5 à 10 tonnes et 3 à 4 % de 5 tonnes et moins. Dans la nomenclature précédente sont compris aussi les fours en réparation.

VARIA

Sur les métaux colloïdaux et sur quelques autres colloïdes inorganiques

Par **M. F. Böck**

(*Oesterreichische Chemiker-Zeitung*, 1903, p. 49)

En se reportant à l'époque de leurs premiers travaux analytiques, les chimistes se souviendront certainement de certains précipités, qu'ils caractérisaient, en disant qu'ils passaient à travers le filtre. Parmi ces précipités il en est dont les particules sont assez fines pour traverser les pores du papier, lorsque la précipitation a été effectuée dans de mauvaises conditions. Il en est d'autres, insolubles, grenus ou floconneux, qu'on sépare au début, facilement du liquide, mais qui, au bout d'un certain temps de lavage à l'eau pure, passent au travers du filtre en dissolution souvent fortement colorée et se reprécipitent à nouveau au sein du liquide déjà filtré.

Ce phénomène avait été déjà observé au milieu du XIXe siècle, mais on n'avait pu l'expliquer. C'est Graham le premier qui en donna la théorie à la suite de ses recherches sur la diffusion des corps dissous.

D'après ce savant, il faut diviser les substances solides en deux grandes classes. Cette distinction est basée sur la façon dont se comportent ces substances quand on sépare leur solution du dissolvant pur par une membrane animale. Certains corps, les cristalloïdes, ont la propriété de traverser la membrane pour se mêler au dissolvant pur ; d'autres, les colloïdes, n'ont pas cette propriété. Graham reconnut encore que tout colloïde peut exister sous deux états, une modification dissoute qu'il nomme « sol » et une modification insoluble et coagulée qu'il appelle « gel », caractérisée par le fait que cette modification ne peut repasser à l'état soluble.

Des recherches plus récentes ont montré qu'il fallait admettre encore au moins un état intermédiaire, la modification « sol » solide. On sait, en effet, qu'on peut précipiter nombre de colloïdes, de façon qu'ils repassent à la forme soluble après qu'on a éliminé le réactif précipitant.

Dans la plupart des cas il suffit de traces d'autres corps, en particulier d'électrolytes, pour faire passer un colloïde de la forme « sol » à la forme « gel ». Il peut suffire aussi, pour obtenir ce résultat, de modifications physiques de l'état de la solution : échauffement, ébullition, concentration ou congélation.

***

L'acide silicique et l'oxyde ferrique furent les premières substances inorganiques obtenues à l'état colloïdal.

Kühn (*J. für prakt. Chem.* (I), LIX, 1) obtint en 1853 un acide silicique soluble en traitant une solution diluée de verre soluble par de l'acide chlorhydrique dilué et en neutralisant exactement l'excès de celui-ci par une nouvelle quantité de celle-là. Il faisait bouillir longtemps avec de l'eau, la masse obtenue et soigneusement lavée et arrivait ainsi à la dissoudre. Sa solution obtenue et concentrée jusqu'à 10 $^0/_0$ était un liquide huileux qui, par addition d'une goutte d'acide sulfurique ou par congélation, laissait précipiter l'hydrogel insoluble de l'acide silicique.

Graham (*Ann.*, CXXI, 36) prépara le même produit en faisant dialyser dans de l'eau pure une solution de silicate de soude additionnée d'acide chlorhydrique. Les sels de soude formés et l'acide en excès traversaient la membrane de parchemin, et le dialyseur finissait par ne plus contenir qu'une solution d'acide silicique qu'on pouvait encore concentrer par évaporation sur de l'acide sulfurique.

Le liquide obtenu par Graham est plus stable aux acides que celui de Kühn ; une trace d'acide chlorhydrique le rend même plus stable ; par contre les carbonates agissent rapidement sur lui. On précipite l'hydrogel rien qu'en faisant passer dans la solution quelques bulles d'acide carbonique

Grimaux (*C. R.*, XCVIII, 1434) a aussi obtenu ce colloïde par une méthode très élégante. Il saponifiait, par ébullition avec un excès d'eau l'éther silicométhylique, supprimant ainsi, par le procédé même, la présence de tout électrolyte coagulant. Le liquide qu'il obtient ainsi égale à peu près celui de Graham pour sa sensibilité envers l'acide carbonique.

***

L'hydrate de fer colloïdal se produit par ébullition prolongée d'une solution aqueuse diluée d'acétate ferrique pur. La couleur passe peu à peu au rouge, le goût d'encre fait place à celui de l'acide acétique. Il y a donc hydrolyse du sel et séparation d'hydrate et d'acide libre, entraîné peu à peu par les vapeurs d'eau.

C'est au même phénomène qu'est due la solubilisation du précipité d'acétate basique de fer quand on le lave un peu longuement à l'eau chaude.

Kreke (*J. prakt. Ch.* (2), III, 286) a montré que le chlorure ferrique, exempt d'acide, peut aussi, dans certaines conditions être hydrolysé avec formation d'hydrate ferrique colloïdal. Quand on laisse tomber dans trois litres environ d'eau froide, deux à cinq gouttes d'une solution à 10 $^0/_0$ de perchlorure de fer sublimé pur, on ne communique au liquide aucune coloration appréciable.

Mais si l'on répète la même expérience avec de l'eau bouillante, on voit celle-ci se colorer en rouge. Le liquide contient de l'hydrate ferrique colloïdal et de l'acide chlorhydrique qu'on peut éliminer par dialyse. En ajoutant une seule goutte d'acide sulfurique au 1/6, qui se trouve donc dilué dans le liquide à environ 1 : 130 000, la dissolution se trouble aussitôt, il se précipite de l'hydrate ferrique qui subsiste tel quel même si l'on ajoute une quantité d'acide dilué bien supérieure à celle que nécessite sa dissolution. Je passerai sous silence nombre de méthodes qui permettent de préparer l'hydrate de fer colloïdal et je ne citerai que celle de Péan de St-Gilles (*Jour. pr. Chem.* I), LXVI, 137), parce qu'elle présente certaines analogies avec ce que l'on observe pour les métaux colloïdaux. Péan de St-Gilles a observé que si l'on fait bouillir longtemps avec de l'eau de l'hydrate ferrique bien purifié, il se colore en rouge et passe alors facilement en solution sous forme « d'hydrosol », sous l'influence de quantités excessivement faibles d'acide acétique, nitrique ou chlorhydrique. Il semble donc qu'il puisse se produire une décomposition des complexes moléculaires que l'on conçoit devoir former les précipités. Il se produirait ainsi des particules ayant les dimensions des molécules mêmes.

On pourrait encore citer beaucoup d'exemples dans le groupe des hydrates colloïdaux et à propos de chacun indiquer ses diverses réactions suivant son mode de formation, mais cela sortirait du cadre de cet article. Nous allons maintenant passer en revue quelques travaux, et surtout les recherches récentes sur les métaux colloïdaux

Wöhler est le premier qui ait eu entre les mains une solution métallique colloïdale. Il observa, en 1839 (*Ann.*, XXX, 1) une coloration allant du jaune-brun au rouge que prenait l'eau avec laquelle il lavait du citrate d'argent, préalablement chauffé à 100°, dans un courant d'hydrogène. Cette coloration disparaissait au bout de quelques temps et, en même temps, il se formait un miroir d'argent métallique. Il pensa que ce phénomène provenait de la formation d'un sel de sous oxyde d'argent. Mais la révision de ses expériences, effectuée par Muthmann (*D. Ch. Ges. B.*, XX, 983), Spencer, Newburry (*ibid.*, XVIII, 1 407) et Pfordten (*ibid.*, XX, 1 458) ne permet aucun doute : il s'agissait bien de solutions colloïdales d'argent et d'oxyde d'argent, peu stables et présentant des couleurs variables selon le mode de préparation.

En 1880, l'américain Carey Lea a entrepris une étude approfondie de l'argent colloïdal (*Am. J. of Sc.* (3), XXXVII, 476, XXXVIII, 47). Il l'obtenait, à l'aide d'hydrosol solide, sous forme d'une fine poudre noire, en réduisant le nitrate d'argent au moyen d'une solution faiblement alcaline de citrate ferreux. Après filtration et élimination des sels, le produit se dissout dans l'eau avec une coloration rouge-foncé. On peut le reprécipiter par du citrate ou du nitrate d'ammonium, et le purifier complètement des sels de fer sans diminuer sa solubilité. En éliminant par l'alcool les sels d'ammonium, ce qui le fait passer à l'état d'hydrogel insoluble, on obtient un produit renfermant 97 % d'argent métallique.

Contrairement à ce qui se passe pour les sels d'ammonium, les sels des métaux lourds précipitent de la solution de Carey Lea l'argent sous forme d'un hydrogel brun-pourpre. Ce composé ne passe à la forme soluble qu'après avoir été lavé à l'eau et humecté avec une solution de borate ou de sulfate de sodium ou d'ammonium. Les acides minéraux précipitent aussitôt l'argent sous forme d'une poudre métallique grise qui ne peut plus repasser à l'état colloïdal. En variant le procédé de réduction, Carey Lea a pu obtenir diverses modifications d'argent colloïdal. L'hydrosol solide obtenu par réduction du nitrate d'argent au moyen du tartrate potassico-sodico-ferreux (mélange de sulfate ferreux et de sel de Seignette) présente une coloration rouge qui passe rapidement au noir ; desséché en couche mince sur une plaque de verre, il a l'éclat de l'or. En réduisant le nitrate d'argent par une solution alcaline de dextrine, il se forme peu à peu une solution rouge foncé d'oxyde d'argent colloïdal, dont le phosphate disodique sépare un précipité rouge-cuivre. Lavé quelques temps à l'eau, ce précipité devient vert foncé, mais il reprend sa coloration rouge par dessiccation. Inversement, en desséchant le précipité sans le laver, il devient vert métallique. Il semble qu'il se produise, dans ce cas, des phénomènes analogues à ceux qu'on observe pour beaucoup de couleurs d'aniline. Ces colloïdes colorés sont assez impurs et ne renferment que 80-90° d'argent.

Schneider (*Ber. ch. Ges.*, XV, 1281) a amélioré la méthode de Carey Lea. Il précipite par de l'alcool ajouté peu à peu et avec précaution, la solution colloïdale telle qu'elle est obtenue. En redissolvant dans l'eau l'hydrosol, on obtient un liquide à 12,25 gr. d'argent par litre, qui ne renferme comme impureté que du fer dans la proportion de 3 parties pour 1000 parties d'argent. C'est une solution sirupeuse d'une coloration rouge si foncée qu'elle en devient presque opaque. Par dialyse avec de l'alcool absolu on obtient un alcosol (organosol) à 0,17 % de métal. L'argent colloïdal précipité par l'alcool de sa dissolution aqueuse se dissout aussi dans l'alcool avec une coloration vert-foncé ; cette solution peut être précipitée par l'éther. Le corps obtenu ainsi n'a rien perdu de ses propriétés colloïdales, même après dessiccation, et il est alors très pur. En traitant la solution alcoolique par la glycérine et en chassant l'alcool sur l'acide sulfurique, Schneider a obtenu une solution colloïdale d'argent très stable et très appropriée aux usages médicaux. La grande importance pharmaceutique des préparations d'argent fait qu'on prépare déjà industriellement de l'argent colloïdal — surtout par le procédé de Carey Lea —, c'est le collargol du commerce. Mais ces produits ne sont, en général, ni très purs, ni très stables.

***

Dans la chronologie de l'étude des métaux colloïdaux, l'or vient en seconde ligne. En 1857, Faraday observa que, par réduction des solutions très diluées de chlorure d'or, au moyen du phosphore jaune, on obtenait un liquide coloré en rouge, dont la coloration disparaissait bientôt, en même temps qu'il se précipitait de l'or métallique en poudre noire. Il ne pouvait, en tous cas, pas encore appeler colloïdale cette solution, ce terme n'ayant été introduit qu'un peu plus tard, par Graham, dans la nomenclature scientifique. Mais, en se basant sur des essais optiques (phénomène de Tyndall) et sur la formation rapide d'un précipité d'or, il supposa qu'il avait affaire à un liquide tenant en suspension des particules

métalliques à un extrême degré de division. Faraday était ainsi arrivé à une conception très voisine de la nôtre.

La méthode de préparation de Zsigmondy (*Ann.*, CCCI, 29) consiste dans la réduction d'une solution de chlorure d'or très diluée et faiblement alcaline au moyen de formaldéhyde. On dilue à 100 centimètres cubes, 25 centimètres cubes d'une solution de chlorure d'or ($AuCl^3HCl$) à 0,6 gr. par litre, et on la porte à l'ébullition dans un ballon en verre d'Iena, après l'avoir additionnée de 2 à 4 centimètres cubes d'une solution de carbonate de potasse double décime-normale. On ajoute alors par petites portions 3 à 5 centimètres cubes d'une solution à 1 $^0/_0$ de formaldéhyde du commerce, récemment distillée. On obtient ainsi un liquide qui, par transparence, est parfaitement limpide et rouge foncé et, par réflexion semble un peu trouble. On peut le filtrer sur un filtre en terre poreuse et le concentrer jusqu'à teneur de 1 gramme d'or par litre, sans qu'il se modifie. Pour réussir l'expérience, il faut suivre exactement les prescriptions de Zsigmondy et, en particulier, employer de l'eau absolument pure (distillée plusieurs fois et finalement condensée dans un réfrigérant en argent). En effet ces solutions de métaux colloïdaux sont très sensibles aux électrolytes. L'emploi seul d'un récipient en verre non approprié peut faire échouer l'expérience ; on obtient alors un liquide violet ou bleu, du sein duquel le métal se dépose en poudre noire. La plus faible addition d'un électrolyte, en particulier d'acides minéraux libres, fait passer du rouge au violet la couleur de la solution de Zsigmondy et tout l'or se dépose en peu de temps.

On peut diminuer notablement cette sensibilité par addition de colloïdes organiques, qui agissent d'une façon variable, suivant leur nature. Zsigmondy a essayé de créer une méthode de détermination de la valeur des substances gélatineuses en se basant sur ce principe.

En précipitant la gélatine par un réactif approprié, comme l'alcool, elle entraîne tout l'or avec elle. en lui conservant ses propriétés colloïdales. Ce phénomène s'explique facilement par l'absence de diffusibilité des colloïdes.

La formation du pourpre de Cassius, depuis longtemps connue et employée pour la peinture sur porcelaine et sur verre, repose aussi sur ce phénomène. Zsigmondy a reconnu que c'était un mélange d'acide stannique colloïdal et d'or colloïdal. Dans la réduction du chlorure d'or par le chlorure d'étain, il se forme ces deux colloïdes, et tout l'or est peu à peu entraîné par l'acide stannique qui se précipite. On obtient le même produit en mélangeant deux solutions d'acide stannique et d'or colloïdaux.

Lottermoser a préparé, d'après la méthode de Zsigmondy, les hydrosols de platine, d'iridium, de rhodium, etc.

Récemment, Gutbier (*Zeits. f. anorg. Ch.*, XXXI, 448), en réduisant une solution diluée de chlorure d'or par l'hydrate d'hydrazine, a obtenu l'or colloïdal en solution bleue, de la coloration de celle qu'on obtient en effectuant mal la préparation de Szigmondy, mais qui est très stable.

Enfin C. Paal (*Ber. ch. Ges.*, XXXV, 2206) a indiqué encore une méthode qui permet d'obtenir les métaux colloïdaux à haute concentration ou sous forme solide.

Quand on traite les sels alcalins de l'acide protalbinique ou de l'acide lysalbinique, — deux substances obtenues par dissociation hydrolytique alcaline de l'albumine des œufs — par le nitrate d'argent, il se forme un précipité blanc gélatineux de protalbinate ou de lysalbinate d'argent. Contre toute attente, en présence d'un alcali, ces précipités passent en solution. En faisant diffuser ce liquide avec de l'eau pure, il dialyse un peu de protalbinate alcalin, mais pas trace d'argent, ce qui montre que l'on est bien en présence d'un oxyde d'argent colloïdal. En ajoutant de nouveau du nitrate d'argent on reforme le précipité d'albinate d'argent qui est de nouveau transformé en oxyde par de l'alcali. En répétant à plusieurs reprises cette opération et en éliminant de temps à autre le nitrate alcalin par dialyse, Paal a obtenu des solutions colloïdales fortement concentrées qui, par évaporation permettent d'obtenir le colloïde solide.

En chauffant le liquide il se produit une réduction aux dépens de la matière organique, et il se forme de l'argent colloïdal rouge foncé. Celui-ci se distingue par sa sensibilité aux électrolytes et peut facilement être obtenu sous la forme solide.

On peut appliquer la méthode de Paal à l'or et aux métaux précieux ; on peut aussi préparer de cette façon le mercure colloïdal et les oxydes colloïdaux de fer de cuivre, etc.

*
* *

Alors que tous les procédés de préparation des métaux colloïdaux que nous avons étudiés jusqu'ici reposent sur la réduction purement chimique des sels, Bredig (*Zeits. für ang. Chem.*, **1898**, 195) a proposé une tout autre méthode. Partant du principe que les cathodes des tubes à vide (tubes de Geissler, Plücker et Rœntgen), sous l'influence du courant qui les traverse, se réduisent peu à peu en poussière et que leurs particules se déposent en miroir métallique excessivement tenu sur la paroi opposée, Bredig a fait naître, sous l'eau pure, un arc électrique entre des électrodes d'or, de platine et d'argent. Il a obtenu ainsi, à côté de particules plus grossières des solutions colloïdales.

Les électrodes sont des fils de 1 à 2 millimètres de diamètre. On règle le courant au moyen d'une résistance de façon à obtenir 4-6 ampères sous 100 volts et l'on refroidit l'eau par de la glace. On élimine par filtration les particules métalliques plus grossières et le liquide obtenu présente toutes les propriétés des solutions colloïdales. La préparation de l'hydrosol de l'or, facilitée par une trace d'alcali libre, est très démonstrative et peut se faire dans une cuvette de verre de 2 × 10 × 15 centimètres. L'hydrosol formé apparait d'abord en nuages rouges entre les électrodes, puis diffuse rapidement dans tout le liquide.

Le grand avantage de la méthode de Bredig c'est de n'introduire aucun électrolyte coagulant, aucune autre substance que le métal et l'eau n'étant en présence. Aussi les solutions obtenues sont-elles très stables.

*
* *

On ne peut, par la méthode de Bredig, obtenir le mercure colloïdal. On n'obtient que du métal en suspension qui, après quelques heures, se dépose complètement. Lottermoser (*J. pr. Chem.* LVII, 484) avait déjà essayé de réaliser cette préparation par réduction. Avec les solutions diluées et faiblement acides de chlorure mercurique, le chlorure stanneux donne un colloïde brun très peu stable. La préparation est plus aisée avec le nitrate d'étain. On peut alors précipiter le mercure colloïdal par le citrate d'ammonium et le dessécher sur l'acide sulfurique, il forme ainsi une masse brillante comme de l'argent, aisément soluble dans l'eau. Mais il renferme beaucoup d'étain et se coagule lorsqu'on cherche à éliminer ce métal.

Billitzer (*Ber. d. chem. Ges.*, XXXV, 1929) a observé récemment dans l'électrolyse, des solutions très diluées de nitrate mercureux avec un courant intense et de grandes électrodes, la formation de mercure colloïdal brun peu stable. Avec de petites électrodes, qui devaient favoriser la résolution en poussière du métal en raison de l'augmentation de la densité du courant, la préparation ne réussit pas. On ne peut expliquer le phénomène par la seule réduction électrolytique. Par contre, on peut préparer un bon hydrosol de mercure en faisant jaillir l'arc électrique sous l'eau entre deux électrodes de zinc ou de fer amalgamé. Le fer ni le zinc ne donnent de solution colloïdale, ils se réduisent seulement en particules grossières qu'on élimine par filtration. La nécessité d'employer de grandes électrodes, dans la méthode de Billitzer, serait en connexion avec le fait que le mercure se dépose ainsi à la cathode à l'état très divisé. La surface est ainsi en quelque sorte rugueuse et le travail du courant nécessaire à sa pulvérisation est ainsi assez faible.

D'après le même procédé, on peut préparer d'autres solutions colloïdales difficiles ou impossibles à préparer par les méthodes ordinaires. C'est ainsi qu'on obtient le plomb colloïdal en faisant jaillir l'arc sous l'eau entre des électrodes de zinc ou de fer plombé. On peut aussi obtenir de cette façon le fer, le zinc, le nickel et le cuivre colloïdaux, mais ils sont très peu stables en raison de leur oxydabilité.

La méthode de Bredig permet aussi de préparer très facilement les solutions de platine colloïdal. On obtient ainsi un liquide chamois stable pendant très longtemps si l'eau employée était assez pure.

Les solutions les plus concentrées qu'on puisse obtenir ainsi ne renferment que 0,02 % de platine. Les propriétés de ce colloïde, précipitation par congélation ou par addition d'un électrolyte, influence de l'addition d'un colloïde organique sont absolument analogues à celles de l'or. Mais son action catalytique, qui est caractéristique aussi à un degré moindre pour l'argent et l'or colloïdaux, est du plus haut intérêt, ainsi que la paralysie de celle-ci par la plupart des poisons protoplasmiques virulents.

Ostwald dit qu'un corps agit catalytiquement s'il favorise une réaction sans apparaître dans les produits finaux de cette réaction. Telle est l'action bien connue de la mousse de platine sur l'eau oxygénée.

Le platine colloïdal possède la même propriété : il dégage l'oxygène de l'eau oxygénée, qui doit être exempte de tout électrolyte afin d'éviter la coagulation du platine, sans perdre son état colloïdal. De même, il provoque la combinaison en eau du gaz tonnant, cette combinaison s'effectue lentement, les deux gaz devant se dissoudre dans l'eau pour arriver au contact du platine.

En considérant l'analogie qu'il y a, au point de vue catalytique, entre le platine colloïdal et la mousse de platine, on doit supposer que toutes les substances qui arrêtent ou ralentissent l'action de celle-là agissent de même sur celui-ci ; c'est ce que de nombreux essais ont démontré. Des traces d'hydrogène arsenié ou sulfuré, de sulfure ou d'oxyde de carbone ralentissent, au moins pour un certain temps, l'action catalysante. Celle-ci reparaît ensuite, souvent plus énergique, probablement après la combustion de ces substances. Agite-t-on, par exemple, la solution de Bredig avec de l'oxyde de carbone, ce n'est qu'au bout d'une demi-heure qu'elle redevient susceptible de décomposer l'eau oxygénée.

Bredig a trouvé des analogies très intéressantes entre la destruction ou le ralentissement des solutions colloïdales de platine et des ferments organiques ; c'est ce qui l'a induit à désigner celles-ci sous le nom de « ferments inorganiques ». Comme on le sait, la plupart des ferments, tels qu'ils se rencontrent dans beaucoup d'extraits aqueux végétaux (pommes de terre, feuilles de Leontodon Taraxacum, levures) décomposent l'eau oxygénée mais perdent cette propriété quand le liquide a été porté à l'ébullition. Leur activité est annihilée par des traces d'acide cyanhydrique, mais elle n'est pas détruite et reparaît si l'on fait passer un courant d'air dans le liquide. Bredig et Ikeda (*Zeits. ph. Chem.*, **87**, 1) et Muller et Bernek ont observé les mêmes phénomènes pour les solutions colloïdales de platine. Leurs recherches très incisives et très précises ont montré qu'on réduit la vitesse de la catalyse de moitié par une addition de 0,0014 milligr. d'acide cyanhydrique par litre. L'acide cyanhydrique est donc à la dilution de $\frac{1}{714000000}$. On peut démontrer simultanément l'action de ces poisons sur la mousse de platine avec un appareil qui se compose de 6 tubes (I, II, III..., VI) qu'on peut fermer avec des bouchons de caoutchouc et dont les tubulures aboutissent à 6 tubes mesureurs (1, 2, 3..., 6) placés dans une cuve à eau commune.

Dans les tubes I et II, on place quelques centigrammes de mousse de platine, dans les tubes III et IV, une solution colloïdale de platine, dans les tubes V et VI environ un gramme de levure délayée avec de l'eau. On verse ensuite dans les tubes pairs quelques gouttes d'une solution très diluée d'acide cyanhydrique puis, dans tous les tubes 30-50 centimètres cubes d'eau oxygénée à 10 % pure et l'on ferme rapidement les récipients.

Il se produit aussitôt dans les tubes impairs un dégagement d'oxygène, tumultueux dans le tube I, il est encore violent dans les tubes III et V. Dans les tubes pairs, le dégagement ne commence qu'au bout d'un certain temps, variable avec la quantité d'acide cyanhydrique ajouté. Au bout d'une demi-heure, la réaction est très vive dans le tube VI (augmentation de l'activité catalysante après empoisonnement).

Les tubes ont environ 25 centimètres de haut et 5 centimètres de diamètre, les tubes mesureurs 100 centimètres de long et 2,5 centim. de diamètre.

La plupart des autres poisons agissant fortement sur le sang, oxyde de carbone, phosphore, hydrogène phosphoré, chlorure mercurique, iode, nitrite d'amyle provoquent une léthargie énergique des solutions colloïdales de platine. Il est donc probable que, dans l'organisme, ces substances ne provoquent pas une décomposition du sang au sens stœchiométrique du mot (à part les cas extrêmes), mais qu'elles endorment l'action catalytique des ferments du sang, composés dont le rôle sur la conservation de la vie du protoplasma est considérable.

Et cela nous amène à nous faire une idée de l'action de certains éléments, l'arsenic par exemple, qu'on trouve en quantités très faibles en certaines parties déterminées de l'organisme et dont la présence ou l'absence ont une influence très grande sur l'activité vitale. Peut-être existent-ils aussi à l'état colloïdal et, comme tels jouent-ils le rôle de ferments inorganiques. Car, si l'activité du platine colloïdal est influencée par des quantités très minimes de certaines susbtances, la quantité de colloïde suffisante pour exercer une action catalytique sur l'eau oxygénée, par exemple, est aussi très faible. Une solution renfermant 1/300 milligr. de platine colloïdal par litre est déjà active. Cette dilution correspond à la dissolution de 1 gramme de platine dans 315 mètres cubes.

Pour expliquer l'empoisonnement et la revivification des solutions colloïdales de platine, il faut en revenir à l'explication de la catalyse par le platine. Admettons que, dans le cas de l'eau oxygénée, le platine s'oxyde d'abord et que l'oxyde formé réagisse avec H^2O^2 pour donner du métal et de l'oxygène, on comprend qu'en ajoutant de l'acide cyanhydrique, ce soit celui-ci qui réduise l'oxyde de platine. Et ce n'est que lorsqu'il est complètement détruit que la catalyse de l'eau oxygénée peut s'effectuer. Mais cela n'explique pas pourquoi l'empoisonnement est, lorsqu'on traite d'abord le platine par l'acide cyanhydrique, plus énergique que lorsqu'on ajoute ce corps au mélange de platine et d'eau oxygénée. Dans le premier cas, le temps d'incubation, c'est-à-dire la durée d'action du poison avant qu'il soit détruit, joue un grand rôle sur l'intensité de la léthargie de la catalyse.

D'autres explications s'appuient sur l'hypothèse d'une modification chimique ou mécanique de la surface du platine, sur une variation du pouvoir absorbant, etc. Mais toutes ces théories ont leurs points faibles et il n'en est pas qui donne une explication unitaire de tout le phénomène. Il semble d'autant plus difficile d'en donner une qu'on ne sait rien de précis sur la nature des solutions colloïdales. A l'œil, ce semble être des solutions optiquement étudiées, on perçoit souvent en lumière réfléchie des phénomènes spéciaux. On observe les mêmes phénomènes pour de l'eau renfermant en suspension de l'argile ou de l'outremer très fin, aucun dépôt ne se forme, même au bout de plusieurs mois, si ce n'est lorsqu'on ajoute un électrolyte. La détermination des tensions de vapeur, des points d'ébullition et de congélation n'a, à de rares exceptions près, rien donné de précis. De sorte que nous admettons pour les colloïdes un poids moléculaire très grand ou même infiniment grand et que nous supposons qu'ils sont à l'état de suspension plutôt que de dissolution. La méthode de préparation de Bredig est fortement en faveur dans de cette manière de voir. Le courant électrique, arc ou décharge. est susceptible, dans le vide, de pulvériser les métaux qui se condensent ensuite en miroir, pourquoi ne serait-ce pas aussi le cas sous l'eau ? En raison de la densité du milieu, il se peut que les particules restent en suspension. Chose surprenante, les métaux colloïdaux se comportent contrairement à toutes les lois de l'électrolyse. Comme l'argile en suspension de Bodländer, ils migrent vers l'anode et non, comme les sels réellement dissous, dans le sens du courant ; mais, même dans ce cas, ils ne peuvent traverser une membrane de parchemin intercalée sur leur parcours.

Nous voyons donc, d'une façon générale, qu'il faut donner la préférence à l'hypothèse de la suspension. Zsigmondy tient sa solution colloïdale d'or pour une solution réelle, mais il admet la possibilité de l'existence d'un passage continu entre la suspension et la dissolution.

En parlant de suspension, nous posons la question de dimension absolue des particules. Au microscope, même avec les plus forts grossissements, on ne les peut percevoir, leur diamètre est donc inférieur à 0,5 μ. On a prouvé que dans la solution d'or de Bredig les particules sont inférieures en diamètre à 0,14 μ (0,000014 millim.) ce qui serait encore 1 000-10 000 fois les dimensions d'une molécule. On peut, comme il suit, se faire une idée de l'ordre de ces grandeurs. Si l'on admet 0,00001 millim. comme dimension d'une particule d'or colloïdal et si l'on suppose qu'on les juxtapose à raison d'une par seconde, il faudra 7 mois 1/2 de travail à 12 heures par jour pour faire une chaîne de un mètre !

La coloration des solutions de colloïdes semble être en rapport intime avec les dimensions de leurs particules. Thermochimiquement, on conclut que les particules d'or colloïdal bleu sont plus grosses que celles d'or colloïdal rouge. Or, lorsque ces particules sont inférieures en dimensions à celles des ondes lumineuses, elles doivent réfléchir surtout les rayons violets, il en résulte, ce qui se voit pour l'or, que la solution est rouge par transparence.

Je ne puis malheureusement m'étendre plus sur ces questions et analyser les travaux spéciaux, heureux si je suis arrivé à donner une image approchée de l'état actuel de la chimie des colloïdes inorganiques et en particulier des métaux.

En terminant, je reviendrai sur l'idée, qui a passé à l'époque pour exagérée, émise par Graham. Ce savant voyait dans les cristalloïdes et dans les colloïdes deux mondes différents de la matière. Et c'est maintenant un des plus grands maîtres modernes. Ostwald, qui admet que, à cet état de division extrême des solutions colloïdales, la matière est douée de propriétés non encore observées.

Recherche de la saccharine dans le vin et la bière lorsque ces liquides ne contiennent pas d'acide salicylique.

Par **M. F. Wirthle.**

(*Chemiker Zeitung*, XV, p. 1035.)

D'après C. Schmidt (1), on effectue la recherche de la saccharine en traitant les corps, extraits de la façon convenable, par de la soude caustique et chauffant le mélange une demi-heure à 250° au bain d'huile ; on la transforme ainsi en acide salicylique. D'après divers chimistes, ce n'est qu'en suivant certaines règles qu'on arrive à des résultats satisfaisants. Les matières colorantes que renferme l'extrait du vin ou de la bière, bien qu'en faible proportion, peuvent être transformées par l'alcali en acide salicylique. Je me suis donc proposé d'étudier cette question en faisant de nombreux essais sur de la saccharine pure et sur du vin et de la bière additionnés de saccharine. Des essais préliminaires effectués avec de la saccharine et de l'acide salicylique, essais dans lesquels on chauffait à 250°, au bain d'air (une partie seulement de la colonne mercurielle étant dans l'étuve), ces deux substances avec de la soude caustique montrèrent qu'il se produisait une décomposition soit de l'acide mis en œuvre, soit de l'acide formé à partir de la saccharine. Or, on lit toujours une température beaucoup trop basse lorsque toute la colonne mercurielle n'est pas à l'intérieur de l'étuve. Nous avons employé deux thermomètres normaux très concordants entre eux. Toute l'échelle, à partir du degré 37, étant hors de l'étuve, on lisait 221°, alors que le second thermomètre, tout entier plongé dans l'étuve, indiquait 260° ; c'est donc une différence de 39°. C'est probablement à cette correction à faire pour la partie émergente du thermomètre qu'on doit rapporter beaucoup des insuccès observés dans la méthode de Schmidt. D'après nos nombreuses expériences nous pouvons dire que, la colonne émergente partant du degré 87, la transformation de la saccharine par la soude se fait à 210-220°, en 15 minutes environ, et que cette température est la plus favorable à la réaction.

Pour rechercher la saccharine dans le vin, le mieux est de procéder comme il suit : on évapore dans une capsule, jusqu'au volume de 20 centimètres cubes, 100 centimètres cubes de vin ; on verse le résidu dans un entonnoir à robinet en lavant la capsule avec quelques gouttes d'une solution de soude et un peu d'eau ; on acidifie fortement avec de l'acide sulfurique et on agite avec 50 centimètres cubes d'éther ; on répète trois fois cette dernière observation. On filtre la solution éthérée, on l'additionne de 10 centimètres cubes d'une solution de soude à 0,5 °/$_0$ et on chasse l'éther par distillation. On évapore le résidu dans une petite capsule de porcelaine, après avoir lavé, avec une solution très diluée de soude, le ballon où s'est faite l'opération précédente. On ajoute, dans la capsule, un petit morceau de soude (environ 1 gramme) et on chauffe à l'étuve à air lentement, jusqu'à 215° et on maintient la température entre 210° et 220° *pendant un quart d'heure, le thermomètre étant placé de telle sorte que l'extrémité* supérieure, à partir du degré 37, soit à l'extérieur de l'étuve. On reprend ensuite la masse par l'eau chaude acidulée à l'acide sulfurique et on agite avec de l'éther de pétrole. Le résidu d'évaporation de la solution est dissous dans un peu d'eau et additionné de chlorure ferrique en solution très diluée qu'on ajoute goutte à goutte. Les vins contenant 15 milligrammes par litre de saccharine donnent une très belle coloration violette, tandis que les vins qui n'en renferment pas (même ceux très riches en matière colorante) donnent tout au plus une coloration jaune, rouge sale. Il est bon de faire, en même temps que l'analyse du vin, un essai avec 1 milligramme de saccharine (dont la solution alcoolique est évaporée avec 1 centimètre cube de solution de soude caustique, puis traitée par 1 gramme environ de soude solide).

Dans des essais sur diverses bières, effectués de cette façon, on a obtenu deux fois une faible coloration violette. Pour déterminer la façon dont se comporte la matière colorante du malt on fit de nombreux essais avec une décoction de malt de bohême (à 1 °/$_0$). Comme cette décoction fournit toujours une émulsion quand on l'agite avec de l'éther, on opéra d'une façon analogue à celle employée par Schjerning dans d'autres expériences sur la bière. On traite par quelques centimètres cubes d'une solution saturée d'acétate de cuivre, puis par une solution de phosphate de soude. On n'agite le filtratum avec de l'éther qu'après l'avoir évaporé puis acidulé. Tandis que la décoction, additionnée de 1 milligramme de saccharine, donnait la réaction caractéristique, on n'obtenait, sans addition de saccharine, tout au plus qu'une coloration rosâtre. Diverses bières, traitées à l'acétate de cuivre et au phosphate de soude avant l'extraction à l'éther, se comportèrent de la même façon. On peut ainsi, en employant 100 centimètres cubes de bière, déceler la présence de 1 milligramme de saccharine, ou en employant 200 centimètres cubes, 0,5 milligr. de saccharine dans 100 centimètres cubes.

On fit néanmoins d'autres essais pour éliminer de la solution éthérée les dernières traces de matière colorante, mais on n'a, jusqu'ici, pu les mener à bien à cause d'autres travaux.

---

(1) *Ch. Ztg. Rep*, 1887, **11**, 220.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 5 avril. — Sur l'agent pathogène de la trypanosomiase humaine *tr.* : *gambiense* (Dutton). Note de M. A. Laveran.

Forde et Dutton ont trouvé en Gambie, dans le sang d'un Européen atteint de fièvre irrégulière, un trypanosome qui a été bien décrit par Dutton sous le nom de *tr.* : *gambiense*. Ce trypanosome a été retrouvé chez un certain nombre d'Européens ou d'indigènes, en Gambie et au Congo, par Dutton et Todd, P. Manson, Broden et Brumpt. D'autre part, Castellani a signalé l'existence, dans le liquide cérébro-spinal des noirs de l'Ouganda atteints de la maladie du sommeil, d'un trypanosome qu'il a décrit sous le nom de *tr* : *ugandense* comme une espèce distincte du *tr.* : *gambiense*. D. Bince, Nabarro et Greig dans l'Ouganda, Broden et Brumpt au Congo, ont vérifié l'existence des trypanosomes dans le liquide cérébro-spinal des sujets atteints de la maladie du sommeil; mais ces parasites ont été trouvés également dans le sang de noirs présentant ou non les symptomes de cette maladie, et la question s'est posée de savoir si le *tr.* : *ugandense* de Castellani devait être identifié avec le *tr.* : *gambiense* de Dutton. Or, l étude des deux trypanosomes montre qu'ils sont identiques et qu'on doit conserver à ce trypanosome le nom de tr. : gambiense de Dutton. En outre, il serait avantageux de supprimer le nom de maladie du sommeil à l'affection produite par ce trypanosome qui peut exister dans le sang, et ne pas provoquer les symptômes de la maladie du sommeil, et de le remplacer par la dénomination de trypanosomiase humaine qui s'applique à toutes les formes.

— D'une condition nécessaire pour la stabilité d'un milieux vitreux illimité. Note de M. P. Duhem.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance un volume de l' « International catalogue of. scientific literature » (first annual issue) (zoology).

— Observation du soleil faites à l'observatoire de Lyon (équatorial Brünner de 0,16 m.) pendant le quatrième trimestre 1903. Note de M. J. Guillaume.

— Sur une classe de transcendantes multiformes. Note de M. Pierre Boutroux.

— Polaristrobométrographe ou polarimètre enregistreur faisant périodiquement le point par un mouvement alternatif de l'analyseur Note de M. Gaston Gaillard.

— Sur les raies satellites dans le spectre du cadmium. Note de M. Ch. Fabry.

De cette note on peut conclure que la condition nécessaire pour l'apparition interne des raies satellites est une pureté absolue du gaz lumineux.

— Sur la structure et les affinités des trypanosomes. Note de M. Louis Léger.

La structure du trypanoplasme des Vairons montre, contrairement à l'opinion de Laveran et Mesnil, que le corps situé du côté concave n'est pas le noyau mou, le blépharoplaste qui est ici nettement différencié ; que les deux fouets partent d'un même pôle de cet élément, et que l'extrémité qu'ils considèrent comme postérieure est, en réalité, l'antérieure. Le *trypanoplasma* n'est donc pas un flagellé bipolaire, il ne peut. par conséquent, constituer le type primitif, le *urhœmoflagellat* que Schaudinn croyait qu'il réalisait en considérant avec ces auteurs les deux fouets comme naissant respectivement aux deux pôles opposés d'un blipharoplaste qui est, en réalité, le noyau, et sur lequel il a basé, d'après les recherches de Prowazek, une ingénieuse interprétation des *herpétomonas*. L'*hémoflagellé* primitif de Schaudinn reste donc à trouver.

Le trypanoplasma, tel que les données ci-dessus viennent de le faire connaître, est un organisme semblable morphologiquement au flagellé signalé par Poche dans les Siphonophores, et dont Schaudinn vient de donner une exacte et rapide esquisse d'après l'étude de Keyesselitz. Le *trypanoplasma* n'est pas non plus sans présenter une certaine analogie avec le *trichomonas*, tel que l'ont décrit Laveran et Mesnil (1). On peut le considérer comme un *trichomonas* allongé avec un cil antérieur au lieu de trois. D'autre part, la grande ressemblance des trypanoplasmes et des trypanosomes, et l'homologie probable de la membrane ondulante dans les deux types porte à considérer ces derniers comme des trypanoplasmes ayant perdu leur fouet antérieur sensitif.

— Sur les anomalies de la gravité et les bradysismes dans la région orientale de l'Etna. Note de M. Gaetano Platania.

Cette note a pour objet de signaler des cas d'anomalies de la gravité constatés dans la région orientale de l'Etna, cas paraissant confirmer l'hypothèse de M. de Lapparent qui admet que les anomalies de la gravité sont dues aux dislocations de la croûte terrestre.

— Sur la constitution géologique du massif du Khakhadian (Soudan occidental). Note de M. H. Arsandaux.

Le massif du Khakhadian est situé au centre du Bambouck, région limitée par le haut Sénégal à l'est et par la Falémé à l'ouest. Le milieu de ce massif est constitué par des montagnes abruptes de 700 mètres à 800 mètres ; des hauteurs de moindre altitude les entourent, affectant la forme de tables, si fréquente dans l'Afrique occidentale ; certaines d'entre elles forment de véritables plateaux. L'étude géologique de cette région africaine montre qu'elle est constituée par des roches sédimentaires d âge indéterminé, mais vraisemblablement ancien, renfermant des intercalations de tufs andésitiques d'origine volcanique ; elles sont traversées par des roches éruptives de nature variée, et en particulier par du granit qui les a métamorphisées. Toutes ces roches, à l'exception du granit, portent l'empreinte de puissantes actions mécaniques, à la suite desquelles certaines d'entre elles, les plus basiques, ont été transformées en schistes amphiboliques offrant l'aspect de schistes cristallins.

— Sur l'origine du lactose. Recherches urologiques chez la femme enceinte. Note de MM. Ch. Porcher et Commandeur.

(1) *Moniteur Scientifique*, **1901**, 616.

Les recherches urologiques faites avec les urines de chèvres au moment de l'accouchement, montre qu'il y a à ce moment-là glucosurie intense. Celle-ci est due à ce que le glucose produit en excès, n'a pu être transformé en lactose, le tissu mammaire faisant défaut ; par suite, ce sucre a été éliminé par la voie rénale. L'accouchement, en provoquant la mise en activité de la mamelle, engendre par cela même chez celle-ci la propriété de transformer le glucose en lactose, il en résulte que si cette glande vient à manquer, la transformation ne peut avoir lieu. La surproduction de glucose peut provoquer chez la femme une sorte de diabète sucré qui ne présente aucun des symptômes graves du diabète sucré vrai. Il ne se produit dans ce cas qu'une glucosurie passagère *ante partum* provenant de l'élimination de l'excès de glucose déversé dans la circulation par le foie avant l'accouchement. L'urine qui, avant la délivrance, renferme du glucose, contient après du lactose.

— Sur l'origine des précipitines Note de MM. Krauss et Levaditi.

Il résulte de cette note que de tous les organes étudiés, seul l'épiploon des organismes immunisés fournit des extraits capables de précipiter d'une façon intense le sérum de cheval, cela à un moment où le sérum de l'animal préparé n'est nullement précipitant. Si l'on tient compte du fait que l'épiploon est l'endroit où se réfugient les globules blancs qui ont absorbé les albuminoïdes introduites dans le péritoine, on peut conclure que ces globules blancs fabriquent des précipitines, et qu'ils sont vraisemblablement une source principale de ces anticorps.

— M. Bouffé adresse une note : « Sur certaines altérations hépatiques comme cause des psoriasis rebelles. »

Séance du 11 avril. — Théorie de la balance azimutale quadrifilaire. Note de M. Poincaré.

— Note sur la méthode graphique appliquée à la pathologie humaine Note de M. Lannelongue.

La méthode graphique préconisée autrefois par Piorry pour l'examen de la poitrine, peut être appliquée avec fruit dans une foule de circonstances différentes où la photographie et la radiographie ne sauraient la remplacer. A elle seule, elle peut, dans bien des cas, donner immédiatement la clef d'un diagnostic, le rendre plus facile et plus précis.

— Un nouveau théorème général de la théorie des fonctions analytiques. Note de M. G. Mittag-Leffler.

— Remarques à propos des communications de M. A. Charpentier et des revendications de priorité auxquelles elles ont donné lieu, par M. d'Arsonval.

Les faits signalés par M. Charpentier sont nouveaux et comme méthode d'investigation et comme résultats physiques ou biologiques obtenus et les revendications de priorité faites par MM. Audollent, Baraduc, Darget, Galtier, Köhler ne sauraient se rapporter à ces faits.

— Sur une classe particulière de systèmes conjugués persistants. Note de M. Egorov.

— Sur les groupes d'opérations. Note de M. G. A. Miller.

— Sur les équations de la géométrie et la théorie des substitutions. Note de M Ed. Maillet.

— Balance azimutale quadrifilaire. Note de M. Crémieu.

— Sur le pouvoir pénétrant des Rayons N_1, émis *par certaines sources et leur emmagasinement par* diverses substances. Note de M. Julien Meyer.

Un tube de verre fermé à l'intérieur duquel on a diminué la pression est une source puissante de rayons N_1. Une ampoule de lampe à incandescence dans laquelle ne passe aucun courant, un tube de Geissler à hydrogène, un tube de Crookes, sans qu'on les actionne par une bobine de Khunkorff, émettent d'eux-mêmes des rayons N_1.

L'aluminium emmagasine ces rayons en grande quantité et en émet plus de 24 heures après qu'on l'a éloigné de la source. Le verre ordinaire, le crown les emmagasinent mais gardent peu de temps la faculté d'en émettre. Le plomb, le cuivre, l'eau pure, ne les emmagasinent pas. L'eau salée, la dissolution d'hyposulfite de soude dans l'eau, soumises à l'action d'une source de rayons N_1 deviennent elles-mêmes et restent très longtemps des sources La main, après avoir été maintenue pendant quelque temps à une faible distance d'une source de rayons N_1 ou après l'avoir touchée, diminue elle-même la phosphorescence de l'écran quand on l'en approche

Cet emmagasinement paraît du à la sueur qui se comporte comme l'eau salée.

— Sur un tremblement de terre des Balkans, 4 avril 1904. Note de M. Moureaux.

— Osmose électrique dans l'alcool méthylique. Note de M. A. Baudouin.

Le sens de l'osmose, ainsi que cela se passe avec l'eau, varie suivant la nature des cloisons poreuses. L'osmose est sensible à des traces de matières dissoutes dans l'alcool, à condition que ces matières soient des électrolytes.

— Sur le calcul de la chaleur de combustion des composés organiques azotés. Note de M. Lemoult.

On peut calculer la chaleur de combustion z des composés organiques $C^xH^yO^z$, soit en totalisant les appoints des divers groupes, soit en utilisant la formule

$$z = 105x + \frac{55}{2}y - \Sigma p\varphi - A,$$

Les mêmes méthodes adaptées aux composés qui contiennent de l'azote au moyen de nouvelles conventions

$$f(C - az) = \frac{1}{2} f(C^2 - az^2) = \frac{1}{3}(C^3 \equiv Az) = 31 \text{ cal.}, \qquad f(Az = H) = 23 \text{ cal.}$$

ont donné des résultats satisfaisants.

La chaleur de combustion z d'un composé organique azoté $C^xAz^mH^y$ doit dépendre de l'appoint $102x + \frac{55}{2}y$ de ses atomes C et de H et de l'appoint de ses atomes d'azote ; or, on constate que ce der-

nier varie suivant que l'atome d'azote est saturé par de l'H ou par du C ; égal à 16,5 cal. si Az est entièrement saturé par du carbone, il n'est plus que de + 6,5 cal. si l'azote est lié à un H et tombe à 3,5 cal. si l'azote est lié à 2H ; ce qui revient à dire qu'il diminue régulièrement de 10 calories quand la molécule acquiert un groupe Az-H. Mettant en évidence le nombre a d'atomes d'hydrogène fixes sur l'azote, la formule du composé devient $C^xH^{y-a}(Az^mH^a)$ et l'on a

$$z = f[C^xH^{y-a}(Az^mH^a)] = 102x + \frac{55}{2}y + 16,5m - 10a.$$

Si le composé contient de l'oxygène $C^xH^yAz^mO^p$, il suffit d'introduire le terme correctif $\Sigma p\varphi$ relatif aux fonctions oxygénées en ajoutant à la liste des valeurs de φ (*C. R.*, t. CXXXVII, p. 981), la valeur

$$\varphi = 55 \text{ cal. pour les amides, imides, etc.}$$

Entre autres conséquences de la formule ci-dessus, il convient de signaler les suivantes :

1° Les atomes d'azote d'un composé organique ne peuvent pas être envisagés comme thermiquement indépendants de leurs voisins C et H, puisque le nombre et la nature de leurs liaisons interviennent dans la formule par le facteur a ; 2° la chaleur de formation de la molécule d'azote ($Az^2 = 28$) à partir de ses atomes entièrement saturés par du carbone s'élève à 33 calories ; 3° cette chaleur de formation augmente d'autant de fois 10 calories que les atomes d'azote échangent de liaisons d'hydrogène.

— Sur l'application des rayons Blondlot à la chimie. Note de M. Albert Colson.

Les rayons Blondlot sont-ils susceptibles de révéler des phénomènes chimiques d'un ordre particulier ? Oui, répond l'expérience. En effet si l'on verse une dissolution de potasse dans une solution de sulfate de zinc, il y a production de rayons N_1 qui diminuent l'éclat du sulfure phosphorescent. Au contraire, si l'on verse le sulfate dans la potasse il ne se produit aucune action sur le dit sulfure. Si on remplace le sulfate de zinc par le sulfate de cuivre, on retrouve les mêmes phénomènes.

Il est probable que l'apparition de rayons N_1 est due à la formation de sels basiques de formule :

$$SO^4\begin{cases} Cu - O - CuO \\ Cu - O - CuO \end{cases}Cu \quad \text{ou} \quad SO^4\begin{cases} Zn - O - Zn - OH \\ Zn - O - Zn - OH \end{cases}$$

Comme si cette sorte de condensation moléculaire produisait des effets analogues à ceux que l'on obtient par une compression mécanique. Il est vrai de dire que ces sels basiques sont moins denses que les oxydes correspondants.

— Sur un nouveau mode de formation du carbure de calcium. Note de M. Bullier.

Voici cette note *in-extenso*.

« A propos de la note présentée par M. Moissan sur un nouveau mode de formation du carbure de calcium, je rappellerai que, dès 1895, j'ai fait breveter un procédé fondé sur les mêmes principes, avec cette simple variante que, dans mon mode de formation, le chlore qui se dégage pendant la réaction est absorbé par de la chaux. Ce mode de formation des carbures alcalino-terreux est général.

« Comme je l'ai dit dans le susdit brevet, il suffit de fondre, dans une cuve ou creuset en charbon, le chlorure de l'oxyde du métal dont on veut obtenir le carbure et de soumettre le mélange à l'électrolyse au moyen d'un courant suffisamment intense. Prenant comme exemple la formation du carbure de calcium, je recommandais d'additionner le bain de chlorure de calcium fondu, au fur et à mesure des besoins de la réaction, d'une quantité convenable de chaux vive et de charbon.

« Sous l'action du courant, le chlorure de calcium se décompose, son chlore se porte sur la chaux pour reformer du chlorure de calcium, tandis que son calcium s'unit au carbone pour former le carbure cherché. »

Ce nouveau mode de préparation a été perfectionné par moi à la fin de décembre 1895 ; il a fait également l'objet de la prise d'un second brevet ayant pour titre : « Perfectionnement apporté à la fabrication des carbures des métaux alcalino-terreux ».

Ce procédé a pour but d'abaisser autant que possible la température de formation du carbure en ajoutant au mélange un fondant susceptible de permettre à la réaction de s'effectuer à une température moins élevée.

Le fondant employé était le fluorure de calcium, et le courant utilisé était du courant continu ; j'avais donc, dans ce second procédé, électrolyse comme dans le premier.

Ces deux modes de préparation ne m'ont pas donné de résultats satisfaisants, et j'ai dû abandonner leur application industrielle.

— Dosage de l'azote. Note de M. Léon Débourdeaux.

Le procédé indiqué dans cette note est fondé sur l'action des monosulfures alcalins sur les matières azotées, notamment en présence des hyposulfites alcalins On fait deux distillations successives, la première se fait à siccité avec de l'hyposulfite de potasse cristallisé, 50 grammes dissous dans 250 centimètres cubes d'une solution de monosulfure de potassium, la seconde se fait en ajoutant au résidu 25 centimètres cubes de lessive de potasse et 250 centimètres cubes d'eau et en recueillant environ 150 centimètres cubes de liquide. (Cette méthode de dosage n'est pas nouvelle, elle a déjà été indiquée par Rufle et modifiée par Crespo qui ajoute dans le tube à chaux sodée du procédé de Dumas, un mélange d'hyposulfite de soude, de soufre et de charbon de bois.)

— Influence de l'acide iodhydrique sur l'oxydation de l'acide sulfureux. Note de M. A. Berg.

L'acide iodhydrique, suivant sa proportion, retarde ou accélère l'oxydation de l'acide sulfureux. Pour chaque solution de ce dernier, il semble exister une dose d'acide iodhydrique telle qu'elle n'influence pas l'oxydation. Pour les solutions à 4 %, cette dose est voisine de 3 %, ce qui correspond à peu près à 1 molécule d'acide iodhydrique pour 3 molécules d'acide sulfureux. L'acide iodhydrique n'est pas le

seul corps pouvant accélérer l'oxydation de l'acide sulfureux. Il en est de même du chlorure manganeux et du chlorure ferreux, ce qui s'accorde avec l'action oxydante de ces sels sur les matières organiques. Les iodures métalliques solubles agissent de même.

Par contre, le chlorure et le bromure de potassium n'ont pas d'action. Enfin, l'acide chlorhydrique retarde l'oxydation et peut même l'annuler à forte dose.

— Chloruration du carbonate de phényle en présence de l'iode. Note de M. Et. Barral.

Par chloruration en présence de l'iode, du chlorure d'aluminium ou du pentachlorure d'antimoine, et en faisant varier les conditions opératoires, on a obtenu tous les degrés de chloruration du carbonate de phényle, on peut aussi chlorurer cet éther en présence du chlorure ferrique anhydre.

En faisant passer un courant de chlore en présence de l'iode sur du carbonate de phényle en solution dans le tétrachlorure de carbone, on obtient le carbonate de paramonochlorophényle cristallisé en aiguilles soyeuses nacrées, fusibles à 144-145° C. Si à une solution de carbonate de phényle et d'iode dans le tétrachlorure de carbone on fait absorber 2 atomes de chlore pour 1 molécule de carbonate de phényle on a un mélange de carbonate neutre de parachlorophényle et un carbonate mixte de phényle et de paramonochlorophénol fusible à 95-96° C. et cristallisé en aiguilles blanches soyeuses et nacrées. Pour obtenir des produits plus chlorés, on fait passer un courant de chlore dans du carbonate de phényle contenant 5 % d'iode et maintenu en fusion entre 90 et 155° C. Vers 140°, il se forme un carbonate mixte de paramonochlorophényle et de dichlorophényle, ce dernier fusible à 115° C. et mélangé à un isomère fondant au-dessous de 100° C. En continuant la chloruration à la même température, il se produit un mélange de deux carbonates neutres de dichlorodiphényle, l'un (α) fusible à 122-123° C., le second (β) qui fond à 88-89° C. Par chloruration ultérieure, ce corps se transforme en carbonate de trichlorophényle. Il faut pour cela chauffer à 150-155° C. et continuer le courant de chlore pendant près d'un mois. Il se fait d'abord un carbonate mixte de dichloro et de trichlorophényle fusible à 94° puis du carbonate de trichlorophényle qui fond à 153-154° C. En présence de l'iode, la chloruration ne dépasse pas ce dernier terme.

— De l'action des oxydants sur la pureté des fermentations industrielles. Note de MM. Alliot et Gimel.

Il résulte des expériences faites que l'eau oxygénée tient la tête comme agent bactéricide, mais pratiquement le chlorure de chaux et le bioxyde de manganèse sont préférables. Toutefois l'emploi des oxydants ne saurait être préconisé que dans la préparation des levains en raison des trois avantages suivants : 1° action bactéricide ; 2° accélération de la multiplication des cellules de levure ; 3° et éventuellement disparition d'acide sulfureux contenu dans les moûts à l'état libre ou sous forme de sulfite acide de potassium.

— Sur le *Randia Lujæ* de Wild nov. sp., plante myrmècophyte et acarophyte de la famille des Rubia, cées. Note de M. E. de Wildeman.

— Sur le sens de la rotation des tourbillons d'eaux courantes dans l'Europe centrale. Note de M. J. Brunhes.

Dans tous les petits rapides de l'Europe centrale que l'auteur a étudiés, il y a toujours plus de 90 % des tourbillons qui tournent dans le sens inverse des aiguilles d'une montre.

— Nouvelles recherches sur le travail statique du muscle. Note de M. Charles Henry.

— Renforcement spécifique de la phosphorescence par les extraits d'organes, dans l'exploration physiologique. Note de M. Augustin Charpentier.

— Observations biologiques faites à Chamounix et au Mont-Blanc en août et septembre 1903. Note de M. Raoul Bayeux.

— Richesse en catalase des différents tissus animaux. Note de M. Batelli et de M[lle] Stern.

Il semble que la catalase est surtout en rapport avec des phénomènes métaboliques spéciaux ayant leur siège principal dans des organes à fonction chimique spécialisée. En effet : 1° des tissus à métabolisme très actif tels que les muscles et le cerveau possèdent peu de catalase ; 2° aucun organe n'est comparable au foie quant à sa richesse en catalase, et nous savons que certaines réactions chimiques ont leur siège principal dans le foie.

— Sur l'origine du lactose. Recherches urologiques dans l'affection dénommée « fièvre vitulaire » chez la vache. Note de M. Ch. Porcher.

Les considérations d'ordre expérimental et d'observation physiologiques ou de nature pathologique convergent toutes pour étayer solidement le rôle de la mamelle dans la formation du sucre de lait aux dépens du glucose apporté par le sang.

— Agglutination et hémolyse des globules sanguins par des précipités chimiques. Note de M. Gengou.

— Sur la maladie de la tache jaune des chênes-lièges. Note de M. F. Bordas.

Cette maladie est due à l'*Aspergillus nigér* seul ou associé au *Penicillium glaucum*.

— M. Dussaud adresse une note *Sur un nouvel appareil de projection*.

Séance du 18 avril. — Sur la méthode horistique de Gylden. Note de M. Poincaré.

— Sur la présence de l'argon dans les gaz des fumerolles de la Guadeloupe. Note de M. Moissan.

— Action du silicium sur l'eau à une température voisine de 100°. Note de MM. Moissan et Siemens.

Cette note absolument insignifiante ne fait que confirmer deux choses que l'on connaît depuis longtemps : 1° que le silicium n'attaque pas l'eau à la température de 100° ; 2° que l'eau attaque les objets en verre et que si le silicium est transformé en silice quand on le chauffe vers 100° avec de l'eau dans un récipient en verre cela tient à ce que le verre est décomposé par l'eau et que l'alcali mis en liberté attaque le silicium pour former un silicate qui est, à son tour, dissocié en silice hydratée et alcali.

— Une nouvelle fonction entière. Note de M. Mittag-Leffler.

— Sur les propriétés des systèmes affectés à la fois d'hystérésis et de viscosité. Note de M. Duhem.

— Influence des pressions latérales sur la résistance des solides à l'écrasement. Note de M. Considère.

— M. Albert Nodon demande l'ouverture d'un pli cacheté déposé par lui, le 12 juin 1893, et dont le dépôt a été accepté. Ce pli renferme une note *Sur la chromostéréoscopie.*

— Sur certaines équations différentielles ordinaires du second ordre. Note de M. Bernstein.

— Sur une série analogue aux fonctions modulaires. Note de M. Lerch.

— Sur la théorie des systèmes d'équations différentielles linéaires. Note de M. Schlesinger.

— Sur la compensation des interférences et la mesure des petites épaisseurs. Note de M. G. Meslin.

Lorsqu'on projette l'une sur l'autre deux lames minces, si on les examine à l'aide du faisceau lumineux qui s'est successivement réfléchi sur chacune d'elles, on voit apparaître des franches d'interférences en lumière blanche, alors que chacune des lames était impropre à les manifester isolément. C'est là un cas particulier d'un phénomène plus général que l'on peut appeler la « compensation des interférences » car l'on peut dire que l'on a compensé, dans l'expérience précédente, à l'aide d'une interférence de lame mince par réflexion, une autre interférence de lame mince par réflexion. La compensation peut se faire encore si une des lames ou les deux lames sont examinées par réfraction. On peut pousser plus loin cette compensation et il est possible d'équilibrer en quelque sorte une interférence de lame isotrope par une interférence de lame cristalline en lumière polarisée, en compensant le retard provenant de la première lame par le retard dû à la double réfraction dans le cristal. On parvient ainsi à obtenir une autre compensation et à équilibrer une interférence de lame isotrope par une interférence due à la polarisation rotatoire.

— Sur le spectre du zinc. Note de M. Maurice Hamy.

Quand on détermine les points de repère dans les radiations émises par le zinc dans des tubes à gaines sans étranglement central obtenus au moyen d'appareils interférentiels par comparaison avec la raie rouge du cadmium, on obtient six raies. La raie N° 4, 472 est fournie avec éclat ; elle est simple mais sa longueur d'onde est mal définie, l'expérience montrant qu'elle varie un peu avec la différence de marche employée. Un pareil fait s'explique en admettant que la répartition de la lumière dans la radiation est dissymétrique et cette supposition est confirmée par l'examen des phénomènes qui se produisent quand, au lieu de tubes sans étranglement, on fait usage de tubes avec étranglement de 6 millimètres. Il se produit, dans ces conditions, des renversements partiels des raies 3, 4 et 5, qui transforment en doublets les radiations émises par les vapeurs métalliques incandescente dans l'étranglement. Ces doublets sont symétriques pour les raies N°s 3 et 5 ; il y a, au contraire, dissymétrie pour la raie N° 4.

— Sur quelques corps impressionnant la plaque photographique. Note de M. Edm. van Aubel.

La colophane, la résine copal, la résine mastic qui sont proches parents des terpènes, impressionnent à travers le papier noir, une plaque photographique renfermée dans une caisse bien étanche, de manière à empêcher la pénétration de tout rayon lumineux. Le phénol en solution alcoolique paraît aussi impressionner la plaque photographique placée dans l'obscurité la plus complète.

— Action des oscillations hertziennes sur des sources de lumière peu intenses. Note de M. Gutton.

Les ondes hertziennes, comme les rayons N augmentent l'éclat de la phosphorescence du sulfure de calcium phosphorescent quand on observe l'écran normalement, mais le diminuent lorsqu'on observe *tangentiellement.*

— Sur un système d'amortisseur barbelé. Note de MM. Favé et Charpentier.

— Sur la diminution apparente d'énergie d'un acide faible en présence d'un sel neutre de cet acide. Note de M. G. Chesneau.

On sait que la précipitation de certains métaux par l'hydrogène sulfuré en liqueur acétique est favorisée par l'addition d'un excès d'acétate de sodium. Or, ce phénomène peut s'expliquer ainsi. Il se produit du sulfure alcalin par l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'acétate de sodium, même en présence d'acide acétique libre, et c'est à ce sulfure qu'est dû l'affaiblissement apparent de l'acide et la précipitation plus ou moins complète des acétates métalliques, qui ne précipiteraient pas en présence de l'acide acétique, pris à la même concentration. Il n'est donc pas nécessaire de faire appel à la théorie de la dissociation des ions pour interpréter ces phénomènes.

— Sur l'éther méthylique de l'acétol. Note de M. Louis Henry.

Dans la réaction de l'alcool méthylique sur le formiate pyruvique, il se forme en même temps que de l'acétol, une assez forte proportion d'un produit cristallisé fondant à 131° et bouillant à 196°, qui avait été considéré comme l'éther secondaire simple ou l'anhydride de l'acétol. Ce corps serait, d'après M. Kling, l'éther méthylique de l'acétol. Toutefois telle n'est pas l'opinion de M. Henry, car l'éther méthylique de l'acétol qu'il a préparé autrefois par l'action du bromure de mercure sur les composés propargyliques, est un liquide de densité 0,9570 à + 20° bouillant à 180° et réduisant intensément la liqueur de Fehling.

Quant au composé cristallin qui se forme dans la saponification méthylique du formiate acétolique il représente un polymère du véritable éther méthylacétolique.

— Sur l'acétolate de méthyle. Note de M. A. Kling.

$$\begin{array}{ccc} & O - CH^3 & \\ & | & \\ CH^3 - & C & - CH^2 \\ & | & | \\ & O & O \\ & | & | \\ CH^3 - & C & - CH^2 \\ & | & \\ & O - CH^3 & \end{array}$$

Le composé cristallin qui se forme à côté de l'acétol dans la préparation de ce dernier corps par la méthode de M. Louis Henry, est, d'après ses réactions, un dimère de l'acétolate de méthyle. Il ne réduit pas la liqueur de Fehling ; il ne se combine pas à froid mais à chaud avec la phénylhydrazine pour donner une osazone fusible à 145°. Sa constitution semble devoir être représentée par le schéma suivant :

qui dérive de deux variétés énanthiomorphes de l'oxyde $CH^3 - C(OCH^3) - CH^2$ (avec pont $-O-$ entre C et CH^2).

La basicité de l'alcool éthylique, beaucoup plus faible que celle de l'alcool méthylique n'a pas permis jusqu'ici d'obtenir le composé éthylique correspondant.

— Ethers oxydes halogénés $RO(CH^2)^nX$; leurs composés magnésiens $RO(CH^2)^nMgX$; nouvelles synthèses dans la série du tétraméthylène. Note de M. HAMONET.

Parmi les éthers oxydes halogénés biprimaires $RO(CH^2)^nX$ on n'a pu préparer jusqu'ici que ceux dans lesquels n égal 1.2 3. Cependant on peut arriver à obtenir leurs homologues supérieurs par une méthode qui semble susceptible de généralisation. Il suffit pour cela de faire agir à froid sans élévation de température, 2 molécules d'acide bromhydrique sur la diamyline du butane, du pentane ou de l'hexanediol, par exemple. La bromoamyline tétraméthylénique ainsi obtenue bout à 114-115° sous 16 millimètres de pression. C'est un liquide incolore à odeur de fruit ; l'iodamyline est un liquide faiblement coloré bouillant à 128-129° sous 16 millimètres de pression. La densité du premier de ces corps est égale à 1,14 à 18°. Celle du second à 1,523 à la même température.

En traitant les éthers oxydes biprimaires $RO(CH^2)^nX$ halogénés étendus de 3 volumes ou 4 volumes d'oxyde d'éthyle, on obtient des composés magnésiens à fonction mixte. Ainsi ont été préparés les composés $CH^3O(CH^3)^3MgI$ avec l'iodamylinetriméthylénique $C^5H^{10}O(CH^2)^4MgBr^2$ avec la bromamylinetétraméthylénique et $C^5H^{11}O(CH^2)^5MgBr$ avec la bromamylinepentaméthylénique.

Avec ces dérivés magnésiens et les éthers méthyliques halogénés, on peut obtenir des glycols biprimaires. Ce procédé permet de remonter d'un terme de la série à son homologue supérieur. Ainsi avec la bromamylineméthylénique et le dérivé magnésien de l'iodamylinetriméthylénique, on obtient la diamyline du butanediol.

$$C^5H^{11}O(CH^2)^3MgI + BrCH^2OC^5H^{11} = MgBrI + C^5H^{11}O(CH^2)^4OC^5H^{11}.$$

L'éther méthylique bromé réagissant sur le composé magnésien de l'iodométhylinetriméthylénique a donné l'éther diméthylique du même glycol

$$CH^3O(CH^2)^3MgI + BrCH^2OCH^3 = MgIBr + CH^3O(CH^2)^4CH^3O.$$

Ce nouvel éther méthylique bout à 132-133° sous 760 millimètres de pression, D = 0,859 à 18°.

— Sur une nouvelle réaction générale des aldéhydes. Note de MM. L.-J. SIMON et CONDUCHÉ.

En remplaçant dans la réaction de Hantzsch, l'éther acétylacétique par l'éther oxalacétique, on obtient des dérivés de substitution d'une cétopyrrolidone. Avec l'aldéhyde benzylique, la réaction se passe suivant les équations

$$CO^2C^2H^5 - CH^2 - CO - CO^2C^2H^5 + C^6H^5 - COH + 2\,AzH^3 =$$
$$C^2H^5(OH) + H^2O + C^{13}H^{13}AzO^4AzH^3$$
$$C^{13}H^{13}AzO^4AzH^3 + HCl = AzH^4Cl + C^{13}H^{13}AzO^4.$$

Le corps ainsi obtenu donne une hydrazone avec la phénylhydrazine.

La réaction ci-dessus s'applique sans modification au furfurol et aux aldéhydes aromatiques. On remplace AzH^3 par une base primaire, mais les bases secondaires ne donnent rien de semblable.

— Chloruration du carbonate de phényle en présence du chlorure d'antimoine. Note de M. Et. BARRAL.

En faisant passer un courant de chlore sur du carbonate de phényle en présence du chlorure d'antimoine, on obtient une chloruration plus profonde qu'en présence de l'iode. Ainsi on a pu préparer des carbonates de phényle tétra et pentachloré et des carbonates mixtes.

Le carbonate de tétrachlorophényle fond à 175-176° C., celui de pentachlorophényle fond à 258° C.

— Action du soufre et du sélénium sur les combinaisons organomagnésiennes des hydrocarbures aromatiques mono et dihalogénés dans le noyau. Note de M. TABOURY.

Par l'action du soufre ou du sélénium sur les composés organomagnésiens des carbures aromatiques, on obtient des sulfo ou des sélénophénols. La réaction a lieu d'après le mécanisme suivant :

$$Mg\begin{cases}R\\Br\end{cases} + S = M\begin{cases}Br\\S-R\end{cases} \qquad Mg\begin{cases}Br\\S-R\end{cases} + HCl = Mg\begin{cases}Br\\Cl\end{cases} + R - SH$$

$$\begin{matrix}R - SH\\R - SH\end{matrix} + O = H^2O + R - S - S - R.$$

Les chlorures d'acide réagissent énergiquement sur les composés

$$Mg\begin{cases}Br\\S-R\end{cases}$$

pour donner les éthers sels correspondants.

$$Mg\begin{cases}Br\\S-R\end{cases} + R' - COCl = Mg\begin{cases}Br\\Cl\end{cases} + R' - COS - R.$$

— Purification et caractérisation des alcools. Note de M. L. BOUVEAULT.

Pour arriver à séparer des alcools mélangés entre eux ou à des isomères, un bon procédé consiste à les transformer, quand cela est possible, en éthers pyruviques, que l'on transforme en semicarbazone qui cristallisent facilement et que l'on peut décomposer par la potasse alcoolique pour régénérer l'alcool correspondant. Certains alcools non saturés, tels que le géraniol, se comportent d'une façon anormale.

Ainsi les alcools tertiaires sont décomposés par l'acide pyruvique en eau et hydrocarbures éthyléniques. Ce dédoublement constitue un excellent procédé pour obtenir ces derniers.

— Sur deux acides β-méthylcinnamiques isomères. Note de M. Tiffeneau.

Dans l'action du gaz carbonique sur le dérivé organomagnésien de l'α-méthyl-ω-bromostyrolène, on obtient deux acides β-méthylcinnamiques, l'un fusible à 129° et l'autre à 97°-98° C. Ces acides peuvent être considérés l'un comme l'acide phénylcrotonique et l'autre comme l'acide phénylisocrotonique. Mais la facilité avec laquelle ces acides se transforment en acide saturé correspondant par l'hydrogène, doit les faire envisager comme des acides éthyléniques α et les faire considérer comme deux acides β-méthylcinnamiques stéréoisomères.

— Action des composés organomagnésiens mixtes sur la phtalimide et la phénylphtalimide. Note de M. Constantin Béis.

Lorsqu'on applique la réaction de Grignard à la phtalimide, on obtient des composés qui se rattachent à l'isoindol :

A′) $$C^6H^4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}AzH + 2Mg\begin{matrix}\diagup C^2H^5 \\ \diagdown Br\end{matrix} = C^6H^4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown \underset{\underset{C^2H^5}{|}}{C} \diagup\end{matrix}\begin{matrix}AzMgBr \\ \diagdown OMgBr\end{matrix} + C^2H^6$$

B′) $$C^6H^4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown \underset{\underset{C^2H^5}{|}}{C} \diagup\end{matrix}\begin{matrix}AzMgBr \\ \diagdown OMgBr\end{matrix} + H^2O = C^6H^4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown \underset{\underset{C^2H^5}{|}}{C} \diagup\!\!\diagup\end{matrix}Az + MgBr^2 + Mg(OH)^2$$

$$\text{ou } C^6H^4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown C \diagup\!\!\diagup\end{matrix}\begin{matrix}AzH \\ \diagdown CH - CH^3\end{matrix}$$

En appelant isoindolone le corps :

$$C^6H^4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown CH \diagup\!\!\diagup\end{matrix}Az$$

on obtient des éthyl, isobutyl, isoamylisoindolones par l'action des éthyl, isobutyl, isoamylbromure de magnésium sur la phtalimide. Ces corps ne peuvent, d'après leurs réactions, être considérés comme des nitriles cétones, et les isoindolinones.

$$C^6H^4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown \underset{\underset{R'}{|}}{C} \diagup\end{matrix}\begin{matrix}AzR \\ \diagdown OH\end{matrix}$$

seraient des phénylamide cétones.

— Sur les hydrates d'alcool méthylique et d'acétone. Note de MM. E. Varenne et Godefroy.

Au moyen du chronostiliscope Varenne on a déterminé les hydrates d'alcool méthylique et les hydrates d'acétone.

L'alcool méthylique forme 6 hydrates contenant H^2O, $2H^2O$, $3H^2O$, 5, 8 et $20H^2O$.

L'acétone donne au moins trois hydrates définis contenant 3, 4, $8H^2O$ et peut être $34H^2O$.

— Sur la perception des radiations lumineuses chez les papillons nocturnes et l'emploi des lampes-pièges. Note de M. J. Perraud.

— Sur le pédoncule de quelques vorticelles. Note de M. Emmanuel Fauré.

— Sur la présence d'un nouveau genre américain (Abronia) dans la flore tertiaire d'Europe. Note de M. L. Laurent.

— Sur la source sulfureuse de Matsesta (Transcaucasie) et la relation des cavernes avec les sources thermo-minérales. Note de M. E. A. Martel.

— Histologie et bactériologie des boues extraites à 10 mètres de profondeur d'un puits funéraire gallo-romain à la nécropole du Bernard (Vendée). Note de M. Marcel Baudouin.

— Influence de l'acidité sur les enzymes. Note de M. Petit.

L'enzyme saccharifiant se trouve dans l'orge à l'état de combinaison dédoublable par les acides et une variation d'acidité peut donner à cet enzyme le pouvoir liquéfiant indépendamment de toute germination.

— Recherches chimiques sur l'appareil thyroïdien. Note de MM. Jean Chenu et Albert Morel.

L'analyse chimique, comme l'expérience physiologique, permet de différencier le corps thyroïde des parathyroïdes externes : celles-ci contenant beaucoup moins d'iode (environ 4 fois moins chez le chien). Elle montre que les fonctions des parathyroïdes doivent mettre en jeu autre chose que l'iodothyrine et que le rôle de cette substance doit être limité aux fonctions du thyroïde moins indispensables que les premières.

— Effet de l'ablation du foie sur la coagulation du sang. Note de MM. Doyon et Kareff.

— Contribution à l'étude des filtres à sable. Filtres ouverts. Note de M. Marboutin.

— M. Wladimir de Nicolaïew adresse un Mémoire : « Sur le rôle principal de la conductibilité électrique dans le domaine de l'Electrostatique ».

— M. Biske adresse un Mémoire ayant pour titre : « Réflexion de la lumière sur l'eau ébranlée. »

— M. Bigourdan est présenté en première ligne pour la place devenue vacante dans la section d'astronomie par le décès de M. Callandreau, puis en seconde ligne sont présentés MM. Andoyer, Maurice Hamy, Pierre Puiseux.

Séance du 25 avril. — Rapport présenté au nom de la Commission chargée du contrôle scientifique des opérations géodésiques de l'Equateur par M Poincaré.

M. Bigourdan est proclamé élu dans la section d'Astronomie en remplacement de M. Callendreau, décédé, par 45 suffrages, M. Hamy n'ayant obtenu que 5 suffrages et M. Puiseux 1.

— M. Gordan est élu membre correspondant pour la section de Géométrie en remplacement de M. Salmon décédé.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance.

1° Le tome V du *Traité général de Viticulture* de MM. Viala et Vermorel.

2° La 2e édition du *Traité de Balistique extérieure* de M. P. Charbonnier.

— M. le Ministre de l'Instruction communique les renseignements transmis par le Consul de France à Roustchouck, en Bulgarie, sur un tremblement de terre qui s'est produit le 4 et 5 avril.

— Observations de la Comète 1904, à (Brooks), faites à l'Observation de Besançon avec l'équatorial coudé. Note de M. P. Chofardet.

— Eléments provisoires de la Comète Brooks (avril 16, 1904). Note de M. Fayet.

Les Léonides en 1903 et détermination de leur hauteur par des observations simultanées. Note de MM. Farman, Touchet et Chrétien.

— Sur la singularité des fonctions analytiques Note de M. Zoretti.

— Essai d'une détermination de différence de longitude par transport de l'heure. Note de M. Paul Ditisheim.

— Sur les décrues des rivières. Note de M. Edmond Maillet.

— Sur le point de fusion de l'or et la dilatation de quelques gaz entre 0° et 1000°. Note de MM. Jacquerod et Perrot.

De cette note il résulte : 1° Que le point de fusion de l'or au thermomètre à azote (volume constant), à pression initiale de 200 millimètres environ est voisin de 1067° ; 2° Que les coefficients de dilatation de l'azote, l'air, l'oxygène et l'oxyde de carbone entre 0° et 1000°, sont excessivement voisins ; 3° Que la dilatation de l'acide carbonique entre 0° et 1000° est un peu inférieure à ce qu'elle est entre 0° et 1000° tout en restant notablement supérieure à celle des gaz cités plus haut.

— Sur les poids atomiques de l'oxygène et de l'hydrogène, et sur la valeur probable d'un rapport atomique. Note de MM. Ph. A. Guye et Ed. Mallet.

En résumé, la valeur finale est $O = 16{,}8787$ pour $H = 1$, ou bien $H = 1{,}00764$ pour $o = 16$ (avec écart de 1/80000 seulement sur la plus discordante des moyennes corrigées) ; elle se trouve ainsi reliée d'une façon remarquablement concordante aux poids du litre normal d'oxygène (1,42886), et d'hydrogène (0,089875) ainsi qu'au rapport en volume (2,00249).

— Recherches expérimentales relatives à quelques amines cycliques. Note de M. Lemoult.

Cette note contient un certain nombre de données relatives à la chaleur de combustion à pression constante des amines, elle a pour objet la vérification de la formule donnée dans une précédente communication (C. R., t. CXXXVIII, p. 902. Séance du 11 Avril).

— Formation de l'hydrogène silicié SiH^4 par synthèse directe à partir des éléments. Note de M. A. Dufour.

L'hydrogène et le silicium s'unissent directement et en très faible proportion à une température supérieure à celle de la fusion du silicium, en donnant l'hydrogène silicié SiH^4. Ce résultat est en accord avec la formation endothermique de l'hydrogène silicié.

— Sur les alliages plomb-aluminium. Note de M. H. Pécheux.

L'auteur n'est parvenu à préparer que des alliages contenant plus de 90 % d'aluminium. Les alliages aussi obtenus présentent une tendance à la liquation qui oblige à refroidir brusquement l'alliage coulé. Ils sont inoxydables à l'air humide et à la température de la coulée. Ils sont attaqués plus ou moins isolément par les acides chlorhydrique, sulfurique et nitrique soit à froid, soit à chaud. La potasse caustique les attaque aussi à froid, il en est de même de l'eau régale, l'acide sulfhydrique noircit légèrement les alliages à 92, 93 % d'aluminium. Enfin ils n'attaquent l'eau distillée ni à froid, ni à 100°.

— Sur l'or colloïdal. Note de M. Hanriot.

L'or colloïdal obtenu par le procédé de Henrich, c'est-à-dire par l'action du phénol sur le chlorure d'or en solution alcaline, est une poudre d'un bleu violacé qui ne se dissout pas dans le mercure. Il est précipité de ses solutions par les acides, reste insoluble à cet état mais il se redissout dès qu'on ajoute un alcali. Il se combine aux divers métaux lourds pour donner des sels tantôt solubles tantôt insolubles.

— Un nouvel indicateur. Son emploi pour la recherche de l'acide borique en général, et dans les substances alimentaires en particulier. Note de M. Lucien Robin.

Le nouvel indicateur se prépare de la manière suivante : 10 grammes de fleurs de mimosa sont placés dans une capsule avec 200 centimètres cubes d'eau distillée ; on chauffe jusqu'à commencement d'ébullition, en ayant soin d'agiter souvent ; après refroidissement, on introduit 50 centimètres d'alcool bien neutre à 95°, après on laisse reposer puis on filtre. Cette liqueur ajoutée à la dose d'une goutte à 10 centimètres cubes d'eau distillée ne colore pas, mais l'addition d'alcali développe immédiatement une teinte jaune d'or. Pour la recherche de l'acide borique on évapore avec la liqueur contenant ce corps à l'état de sel en présence de l'acide chlorhydrique et d'une goutte de teinture de mimosa. Le résidu est jaunâtre et vire au rouge par addition de quelques gouttes de carbonate de sodium à 10 %. S'il n'y a pas d'acide borique le carbonate alcalin ne produira qu'une coloration jaune.

— Action du magnésium et des combinaisons organomagnésiennes sur le bromophénétol. Note de M. V. GRIGNARD.

Dans les conditions habituelles, le dérivé magnésien du bromo-phénétol n'est pas stable et il en est probablement de même pour les composés magnésiens analogues dérivés d'éthers-oxydes de phénols arylaliphatiques. Cependant en faisant réagir le magnésium en poudre à chaud sur le bromophénétol en présence d'éther anhydre on obtient de l'éthylène, un produit cristallin dont l'hydrolyse fournit du phénol et une petite quantité de la diphényline du butanediol. Si on remplace le magnésium par un dérivé organomagnésien il se produit une réaction qui varie suivant le composé magnésien auquel on s'adresse. Avec $C^5H^{11}Br$ on obtient, en présence de l'éther, du phénol mais pas de bromure d'isoheptyle pas plus que du dodécane. A côté du phénol, le produit principal est de l'alcool amylique. Après élimination d'éther C^5H^{11} Br réagit régulièrement à la température de 145° environ, en donnant à côté d'un peu de phénol la phényline de l'alcool phényléthylique bouillant à 166° sous 14 millimètres. Cet éther chauffé en autoclave à 120° pendant 4 heures avec une solution d'acide acétique saturée d'acide bromhydrique se transforme en bromure phényléthylique primaire bouillant à 92° sous 11 millimètres et à 217-218° sous 734 millimètres, le bromure se transforme facilement en dérivé magnésien en donnant accessoirement un peu de styrolène et de diphénylbutane.

La combinaison magnésienne traitée par le gaz carbonique a fourni l'acide phénylpropionique fusible à 48° C. Enfin $C^6H^5CH^7$ MgCl donne à 100° du phénol, de l'alcool benzylique et une petite quantité de phényline phénylpropylique bouillant à 171-172° sous 11 millimètres Ce composé transformé en bromure puis en dérivé magnésien donne l'acide phénylbutyrique quand on traite son dérivé magnésien par le gaz carbonique.

— Sur la lactone oxycrotonique et les acides crotoniques γ. Note de M. LESPIEAU.

En fixant deux atomes de chlore ou de brome sur l'acide vinylacétique $CH^2 : CH{\cdot}CH^2\text{-}CO^2H$, on obtient facilement des acides butyriques substitués en β et γ, à l'aide desquels il est facile de préparer les acides crotonique γ substitués. Il suffit soit de soumettre l'acide à l'influence de la chaleur, soit de le traiter par une solution normale de potasse en présence de soude pour éliminer un atome d'hydracide. Avec les amides et les nitrites correspondants à ces acides on observe le même genre de réaction.

Par suite de l'existence d'un halogène en γ l'action de la chaleur peut produire l'élimination d'une seconde molécule d'hydracide et donner une lactone oxycrotonique.

— Recherches sur la série dinaphtopyranique. Note de M. R. FOSSE.

En résumé : 1° Le produit de l'oxydation chromique de l'éthylidène di-β-naphtylène oxyde ne paraît pas être une dinaphtopyrone ; 2° Au contact des carbonates alcalins, le carbonate di-β-naphtylique se décompose en gaz carbonique et naphtol-β dinaphtopyrane.

$$2\,CO(OC^{10}H^7)^2 = CO^2 + 2\,C^{10}H^7OH + C^{10}H^6\left\langle {CO \atop O} \right\rangle C^{10}H^6.$$

3° En partant du carbonate de β-naphtyle $CO^3(C^{10}H^7)^2$, on peut obtenir la série de transformation suivante :

Dinaphtopyrone (F . 94° C.); dinaphtopyranol (F . 145° C.)

Sels de dinaphtopyryle ; dinaphtopyrane (F . 201° C.)

$$C^{10}H^6\left\langle {CO \atop O} \right\rangle C^{10}H^6 \longrightarrow C^{10}H^6\left\langle {CHOH \atop O} \right\rangle C^{10}H^6$$

$$\longrightarrow C^{10}H^6\left\langle {CH \atop {|\atop {O \atop {| \atop X}}}} \right\rangle C^{10}H^6 \longrightarrow C^{10}H^6\left\langle {CH^2 \atop O} \right\rangle C^{10}H^6$$

Tous ces corps possédant dans leur molécule la structure suivante :

O

— Remarques sur quelques particularités de la flore de Long-Island. Note de M. EBERHARDT.

Le développement des végétaux est beaucoup plus hâtif et beaucoup plus rapide sur le Long Island que dans nos climats, mais en retour, leur longévité est moins grande.

— Recherches sur la brunissure de la vigne Note de M. RAVAZ.

La brunissure est un cas particulier de l'appauvrissement de la plante amenée par la production. Il est donc facile d'éviter cette maladie, soit en diminuant la production, soit en augmentant la végétation, soit en faisant usage de fumures riches en potasse. C'est une maladie des vignes jeunes, qui s'atténue à mesure que la souche s'atténue.

— Sur l'évolution du relief du Plateau de Mehedinti (Roumanie). Note de M. de MARTONNE.

— Sur les tailles et les ondulations des couches secondaires et tertiaires de la vallée inférieure du Loir. Note de M. Jules Welsch.

— Sur une albumine extraite des œufs de poissons, chimie comparée des productions sexuelles dans la même espèce. Note de M. Hugounenq.

Les œufs de harengs (Clupea harengus) contiennent une matière albuminoïde, la *clupéovine*, qui, par hydrolyse au moyen de l'acide sulfurique à 30 $^0/_0$ pendant 16 heures se dédouble en arginine, $C^6H^{14}Az^4O^2$, lysine $C^6H^{14}Az^2O^2$, histidine $C^6H^9Az^3O^2$, tyrosine $C^9H^{11}AzO^3$, leucine $C^6H^{13}AzO^2$, acides amidés divers et produits humiques. Le sperme de hareng a fourni à Kossel une protamine, la clupéine, de constitution relativement simple, se résolvant par hydrolyse en argénine (82 $^0/_0$) en sérine, et acide aminovalérique. La clupéovine ne contient que 5 $^0/_0$ de son poids de bases hexoniques tandis que le sperme en contient les quatre cinquièmes.

— L'autolyse des tissus de l'organisme animal et la genèse des phénomènes morbides. Note de de M. Charrin.

— Etat colloïdal des métaux dans les eaux minérales ; oxydases naturelles, leur action thérapeutique. Note de M. F. Garrigon.

— Sur un appareil mécanique permettant la trépanation et le massage vibratoire. Note de M. Bercut.

— M. René de Saussure adresse un mémoire « sur le mouvement le plus général d'un corps solide qui possède deux degrés de liberté.

NÉCROLOGIE

Duclaux. — Sarrau. — Marey. — Williamson

L'Académie des sciences, dans le même mois, vient d'être fortement éprouvée.

Voici dans quels termes son président, M. Mascart, a fait part de ces deuils :

Duclaux

« Notre confrère M. Duclaux, dont la santé ne s'était pas rétablie à la suite d'un accident survenu il y a deux ans, s'est éteint, après quelques heures d'agonie, dans la matinée de mardi. Je rappellerai que pendant de longues années, M. Duclaux fut le collaborateur assidu et préféré de Pasteur, à l'époque où *les doctrines du maître soulevaient des critiques et des objections que l'on voudrait pouvoir effacer* pour l'histoire. Il prit la part la plus active à l'organisation de l'Institut Pasteur, qu'il eut ensuite à diriger. Il y accueillait largement les travailleurs de toute origine. les guidant de ses précieux conseils dans le laboratoire ou dans sa chaire d'enseignement. C'est là qu'il réunit les documents qui ont servi à la rédaction de son grand traité de Microbiologie, monument par malheur inachevé, qui restera comme source durable à l'origine d'une science aujourd'hui si vaste.

L'étendue de ses connaissances permit à Duclaux d'aborder les problèmes les plus variés de Physique, de Chimie et de Biologie. Une élocution facile et élégante, un sens aigu de la critique, de rares qualités d'écrivain justifiaient le succès de sa parole et de ses publications. »

Sarrau

. . . .

« A sa sortie de l'Ecole polytechnique, M. Sarrau entra au service des Poudres et Salpêtres, où il devint inspecteur général. Dans ce grand établissement, il consacra toute son activité à la solution de nombreux problèmes que soulevait la transformation des armes de guerre.

« A part ceux de ses travaux qui restent, par leur nature, dans les documents administratifs, M. Sarrau publia dans le *Mémorial des Poudres et Salpêtres* une série de Mémoires où il expose la théorie générale des phénomènes que produit la combustion des poudres dans les bouches à feu et en poursuit l'analyse jusqu'au point où les prévisions théoriques deviennent susceptibles de vérifications expérimentales. Deux principes fondamentaux lui servaient de guide, la thermodynamique pour l'étude des pressions et de la puissance balistique communiquée aux projectiles et, pour les propriétés des explosifs, la thermochimie, suivant la méthode mémorable (1) instituée par notre confrère M. Berthelot.

[Le confrère Berthelot, à l'encontre de Regnault, effectuant lui-même ses recherches, ce qui les a rendues précieuses, n'a jamais fait que de dire à ses collaborateurs de prendre des mesures calorimétriques la plupart du temps déjà connues, et de les publier sous son nom. Il est célèbre en thermochimie surtout par les réclamations de priorité de Julius Thomsen et Favre, rappelées dans le *Moniteur Scientifique* 1903, p. 91 et 93].

(1) Voir l'appréciation de M. Duhem (*Moniteur Scientifique*, février 1903, p. 89).

« Ces mémoires ont acquis une autorité reconnue dans tous les pays et consacré M. Sarrau comme un chef d'école.

« Diverses incursions dans le domaine de la Physique mathématique avaient conduit M. Sarrau à une discussion approfondie des propriétés des gaz et des vapeurs dans les conditions extrêmes de température et de pression, et à une théorie nouvelle des propriétés optiques du quartz, aboutissant aux meilleures formules proposées jusqu'alors pour représenter les phénomènes.

« Les ingénieurs des Poudres et Salpêtres avaient apprécié déjà le talent d'exposition de M. Sarrau. A l'Ecole polytechnique, il s'est révélé comme un professeur hors ligne. La lucidité et la méthode de son enseignement ont été admirées par les nombreuses promotions qui se sont succédé autour de sa chaire. Le cour de mécanique, quelquefois si ardu, était devenu pour eux une sorte de repos et une véritable attraction.

. . . .

Marey

. . . .

« Le nom de M. Marey est universel. Il est réellement le fondateur de la méthode graphique appliquée à l'étude des fonctions de l'être vivant.

« Il se fit remarquer d'abord par d'ingénieux appareils destinés à l'inscription des pouls et des mouvements du cœur, mettant ainsi en évidence, par des tracés graphiques, le régime normal et les anomalies de la circulation.

« Généralisant ensuite ses méthodes d'exploration, il mit à profit avec une adresse exceptionnelle les ressources de la mécanique, de l'électricité et de la photographie, pour étudier tous les phénomènes mécaniques de la machine vivante, depuis le bourdonnement de l'insecte et le vol des oiseaux, jusqu'aux moindres détails de la locomotion des grands animaux et de l'homme.

« Ce n'était pas, dans sa pensée, une simple analyse abstraite du mécanisme animal et une sorte de curiosité scientifique, mais il était inspiré par l'idée qu'après avoir mis en relief le jeu normal des organes, il pourrait aboutir à une meilleure utilisation des animaux domestiques ou du travail de l'homme dans les professions manuelles.

« Ces travaux le conduisaient à une étude approfondie des relations qui existent entre l'anatomie des organes et leurs fonctions. Une comparaison attentive de la structure des membres dans des espèces voisines et des modifications qu'ils subissent par l'habitude de certains modes d'action, complétée par des expériences directes, l'amenaient à cette formule, en apparence paradoxale : la fonction fait l'organe. Il apportait ainsi un argument expérimental à la théorie célèbre du transformisme.

« Une de ses préoccupations était d'uniformiser les méthodes d'observation en physiologie, et de rendre les instruments comparables, afin que les résultats obtenus dans tous les pays puissent être ramenés à une commune mesure.

. . . .

Williamson

M. le Président annonce encore à l'Académie le décès de Williamson, correspondant pour la section de chimie.

M. Berthelot ajoute :

« Williamson a été, il y a un demi-siècle, l'un des promoteurs les plus originaux de la chimie organique et l'un des savants dont les idées ont été les plus fécondes. Sa théorie de l'éthérification, c'est-à-dire de la transformation de l'alcool éthylique en éther ordinaire, est fondamentale, ainsi que la méthode par laquelle il l'a réalisée et l'interprétation des mécanismes d'équilibre sur lesquels repose la production industrielle de l'éther.

« La notion de l'éther ordinaire envisagé comme dérivé de deux molécules d'alcool a concouru à fixer les notions jusque-là flottantes sur la caractéristique de la molécule organique ; et la méthode de double décomposition qu'il a imaginée a permis à Williamson de préparer les éthers mixtes, dérivés de deux alcools différents. Cette conception et cette méthode ont conduit presque aussitôt Gerhardt à sa découverte des anhydrides acides en chimie organique et à former de même les anhydrides doubles.

« Le nombre des travaux qui ont découlé de ces idées essentielles est immense et Williamson a été par là l'un des fondateurs de la chimie organique, qui a fait depuis et poursuit chaque jour des progrès si étonnants au point de vue de la théorie pure comme des applications profitables à la civilisation humaine.

[On remarquera que M. Berthelot à propos de Williamson et de sa théorie de l'éthérification n'a rien dit de ses recherches. Les documents publiés dans le *Moniteur Scientifique* (1) sur la Synthèse de l'alcool par Hennel l'ont rendu circonspect. Nous ne pouvons que nous en féliciter pour la vérité scientifique.]

(1) *Moniteur Scientifique*, janvier 1904.

TABLE GÉNÉRALE DES MATIÈRES

PAR ORDRE DE PUBLICATION

Contenues dans la Ire partie (Ire semestre de l'année 1904) du tome XVIII (4e série)

du *Moniteur Scientifique* (*)

(*) Abréviations :
A. G. A. F. : Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, à Berlin.
B. A. S. F. : Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen.
C. P. C. A. : Compagnie parisienne de couleurs d'aniline.
F. F. B. : Farbenfabriken vorm. F. Bayer et Cie, à Elberfeld.
F. M. L. : Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst.

Brevets pris à Paris.

FÉVRIER 1904. — 746e Livraison.

Radioactivité.

Tannerie.

Eclairage.

Chimie agricole.

Varia.

Académie des Sciences.

Correspondance.

Revue des brevets.

Brevets concernant les matières colorantes au point de vue de leurs applications à la teinture.

A. — *Brevets français.*

AVRIL 1904. — 748e Livraison.

Métallurgie.

Verrerie. — Céramique. — Ciment.

B. — *Brevets américains.*

Brevets pris à Berlin, Londres, etc.

JUIN 1904. — 750e Livraison

Résines

Métallurgie

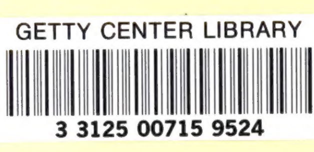
Varia

Académie des Sciences

Nécrologie

Revue des brevets

Brevets pris à Berlin, Londres, etc.


GETTY CENTER LIBRARY
3 3125 00715 9524

